

F 1130/1

BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
BUCUREȘTI

L. 040953

SERIA CHIMIE

TOMUL LI, ANUL 1989

Comitetul de redacție

Redactor responsabil : Prof. dr. ing. *Voicu Tache*

Redactor responsabil adjunct : Prof. dr. docent ing. *Traian Demian*

Secretar științific : Prof. dr. ing. *Sergiu Călin*

Membrii : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* ; Conf. dr. ing. *Cornel Berbente* ; Prof. dr. docent *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei R.S. România ; Prof. dr. ing. *Ioan Carabagdan* ; Prof. dr. docent *Virgil Constantinescu* ; Prof. dr. ing. *Octavian Floarea* ; Prof. dr. ing. *Julieta Florea* ; Prof. dr. *Ion Grădișteanu* ; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan* ; Prof. dr. ing. *Moise Ienciu* ; Prof. dr. ing. *Vlad Ionescu* ; Prof. dr. ing. *Adelaida Mateescu* ; Prof. dr. ing. *Nicolae Murguleț* ; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean* ; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu* ; Prof. dr. ing. *Ion Popescu* ; Conf. dr. ing. *Mircea Radeș* ; Conf. dr. ing. *Sorin Roșca* ; Prof. dr. ing. *George Rulea* ; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu* ; Prof. dr. ing. *Alexandru Spătaru* ; Prof. dr. *Octavian Stănășilă* ; Prof. dr. docent *Ion Teoreanu* ; Prof. dr. docent *Andrei Țugulea* ; Prof. dr. ing. *Silvia Vacu* ; Prof. dr. docent *Rodica Vilcu* ; Academician *Radu Voinea*.

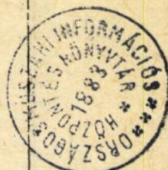
Editor : Institutul Politehnic București

Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through
ROMPRESFILATELIA, Import export press, P. O. Box 12-201, Telex
10378, Calea Griviței 62—64, Bucharest, ROMANIA

Sumar

D. Negoiu, Greta Alberta Jivu, Maria Negoiu, S. Neagoe Proprietăți ale cristalelor dielectrice	3
I. Constantinescu, A. Verestoy Metoda grafo-analitică de proiectare a reactoarelor pentru sinteza amoniacului (I. engleză)	9
Gherghina Tudorache, M. Belcu, Ioana Jitaru Studiul compoziției și structurii șlamurilor rezultate de la epurarea apelor reziduale cu conținut de vanadiu	17
Cristina Mandravel, Ligia Ionescu Determinări de puritate enantiomerică la aminoacizi esențiali prin spectropolarime- trie (I)	25
Luminița Vlădescu, T. Constantinescu, Elena Baron Folosirea rășinilor schimbătoare de ioni pentru separarea aminoacizilor din reziduuri de miceli	29
V. Dumitrescu, Nina Dumitrescu Utilizarea complexelor ligand-miești la determinarea spectrometrică a zincului	39
Ioana Jitaru, Agneta Bătcă, Cornelia Guran, Magda- lena Dinculescu, Mariana Bicher Alaun de crom (III) și potasiu obținut prin valorificarea unor soluții reziduale din industria acidului acetic	47
Maria Nicola, Teodora Badea, V. Brinzoi Optimizarea tehnologiei de zincare din electroliți diluați de cianuri alcaline	57
Maria Negoiu, D. Negoiu, Roxana Bulgărea Combinări complexe ale unor metale tranziționale cu ditiooxamida	63
Olga Iulian, Maria Constantinescu Manea, Anca Bălă- ceanu Comportarea unor fonte indigene în medii cu conținut de ioni de clor	69
T. Coseac, E. Segal Program de calcul al valorilor parametrilor cinetici neizotermi cu ajutorul me- todei Freeman-Caroll pentru minicalculatorul programabil TI-66 și minicalcula- toare similare	75
Mariana Ciureanu Studii de voltametrie ciclică asupra l-aminoantrachinonei	79
Teodora Badea, Maria Nicola, V. Brinzoi Mecanismul electrodepunerii zincului din electroliți alcalini de cianură	87
Ioana Jitaru, Cornelia Guran, Magdalena Dinculescu, Mariana Bicher, Gh. Nedelcu Sinteza sării Reinecke dintr-o soluție reziduală crom acetică	95



Summary

D. Negoiu, Greta Alberta Jivu, Maria Negoiu, S. Neagoe Some Properties of Dielectric Crystals	3
I. Constantinescu, A. Verestoy A Graphical Analytical Method of Designing Adiabatic Reactors for Ammonia Synthesis	9
Gherghina Tudorache, M. Belcu, Ioana Jitaru The Composition and the Structure of Sludges from Vanadium Containing Was- tewater Processing	17
Cristina Mandravel, Ligia Ionescu The Enantiomeric Purity Determinations for Essential Amino-Acids by Spectro- polarimetry (I)	25
Luminița Vlădescu, T. Constantinescu, Elena Baron Use of Ion Exchange Resins for Any Aminoacids Separation from Mycelium Residuum	29
V. Dumitrescu, Nina Dumitrescu The Use of Mixed Ligand Complexes for Spectrometric Determination of Zinc	39
Ioana Jitaru, Agneta Bătcă, Cornelia Guran, Magda- lena Dinculescu, Mariana Bicher Chromium (III) Alum from Residual Acetic Acid Solutions	47
Maria Nicola, Teodora Badea, V. Brânzoi Low Cyanide Zinc Plating	57
Maria Negoiu, D. Negoiu, Roxana Bulgărea Complex Combinations of Transitional Metals with Dithiooxamide	63
Olga Iulian, Maria Constantinescu Manea, Anca Bălă- ceanu Behaviour of Some Cast Irons in Hydrochloric Acid and Sodium Chloride Media	69
T. Coseac, E. Segal TI 66 Program to Evaluate the Nonisothermal Kinetic Parameters Using the Freeman-Caroll Method	75
Mariana Ciureanu Cyclic Voltammetry Study of 1-Aminoanthraquinone	79
Teodora Badea, Maria Nicola, V. Brinzoi The Mechanism of the Zinc Electrodeposition from Cyanide Alkaline Solution	87
Ioana Jitaru, Cornelia Guran, Magdalena Dinculescu, Mariana Bicher, Gh. Nedelcu Reinecke Salt from Residual Chromium-Acetate Solution	95

PROPRIETĂȚI ALE CRISTALELOR DIELECTRICE

D. NEGOIU, GRETY ALBERTA JIVU, MARIA NEGOIU, S. NEAGOE *

În lucrare se prezintă o clasificare a cristalelor din punct de vedere electric, ținând seama de proprietățile lor de simetrie. Ca o aplicație a acestor considerații teoretice se determină permitivitatea relativă și tangenta unghiului de pierderi pentru $K[Sb(OH)_6]$, KHF_2 și CH_4N_2O . Datele obținute arată că ureea este o substanță polară cu permitivitate relativă mare și tangenta unghiului de pierderi mică ceea ce indică un material dielectric bun. Fluorura acidă de potasiu, după cum era de așteptat, are permitivitatea relativă mică (caracteristic materialelor nepolare) și tangenta unghiului de pierderi mare, iar $K_3[Sb(OH)_6]$ prezintă proprietăți intermediare.

Cristalele cu proprietăți electrice [1] deosebite: piezoelectrice, piroelectrice, segnetoelectrice și electrooptice sînt de mare actualitate științifică și practică [2]. Dielectricii funcționează ca traductori piezoelectrice, electrooptici, piroelectrice. Dielectricii se folosesc la fabricarea condensatoarelor, amplificatoarelor, stabilizatoarelor, modulatele etc. [3].

Un cristal care posedă direcții cu capete diferite se numește polar. Totalitatea formelor poliedrice ale căror fețe pot fi raportate la aceleași axe cristalografice formează un sistem cristalografic. Există șapte sisteme cristalografice. Prin combinarea elementelor de simetrie după reguli cristalografice se obțin 32 clase de simetrie în care se încadrează cristalele existente în natură. Clasele de simetrie reflectă simetria externă a cristalelor [4]. Cele 32 clase de simetrie în descrierea Hermann-Mauguin (HM) și cea corespunzătoare a lui Schönflies [5] sînt date în tabelul 1.

După absența sau existența direcțiilor polare în cristale, cele 32 clase de simetrie se împart în trei categorii [5]:

a) Cristale polare. Cristalele polare posedă direcții polare privilegiate și numai acele elemente de simetrie care sînt cuprinse în grupul vectorului polar. Acestui grup îi sînt subordonate 10 subgrupuri: 1 (C_1), 2 (C_2), 3 (C_3), 4 (C_4), 6 (C_6), m (C_{1h}), mm 2 (C_{2v}), 3 m (C_{3v}), 4 mm (C_{4v}), 6 mm (C_{6v}). Deci 10 clase aparțin cristalelor polare.

b) Cristale nepolare. Cristalele nepolare nu au direcții polare (simple sau privilegiate) și posedă centru de simetrie. Există 11 astfel de clase.

c) Cristale neutre. Cele 11 clase care au rămas au direcții polare (dar nu privilegiate) care formează un ansamblu de vectori polari a căror sumă este egală cu zero.

* Prof. dr. docent; Șef lucrări dr., catedra Chimie anorganică și tehnologie anorganică; Studentă, facultatea Tehnologie chimică; Șef lucrări dr., Inst. de Petrol și Gaze, Ploiești

Tabelul 1

Clasele de simetrie

Sistem	HM	S	Sistem	HM	S
Triclinic	$\frac{1}{1}$	C_1 $C_1(S_2)$	Monoclinic	2 $2/m$ m	C_2 C_{2h} C_{1h}
Ortorombic	2mm 222 mmm	C D D	Trigonal	3 3m 32 $\bar{3}m$ $\bar{3}$	C_3 C_{3v} D_3 D_{3d} C_{3i}
Cubic	43m 23 m3 434 m3m	T_d T T_h O O_h		6 6mm $\bar{6}$ 6/m 622 $\bar{6}m2$ 6/mmm	C_6 C_{6v} C_{3h} C_{6h} D_6 D_{3h} D_{6h}
Tetragonal	4 4mm 4/m 422 4/mmm 42m $\bar{4}$ 4	C_4 C_{4h} D_4 D_{4h} D_2 D_{2d} S_4	Hexagonal		

Măreimea α se numește polarizabilitate, iar ϵ se numește permitivitate și ambele caracterizează capacitatea dielectricului de a se polariza. Simetria cristalelor impune anumite condiții relațiilor dintre polarizabilități și permitivități.

Fluorura acidă de potasiu are o structură tetragonală și aparține grupului D_{4h} deci posedă centru de simetrie și nu este polară [6]. Hexahidroxoantimoniul de potasiu aparține grupului D_{6h} , deci este o substanță nepolară și ureea aparține grupului C_{2v} fiind o substanță polară [7]. Măsurătorile s-au efectuat cu ajutorul unui Q-metru a cărui schemă

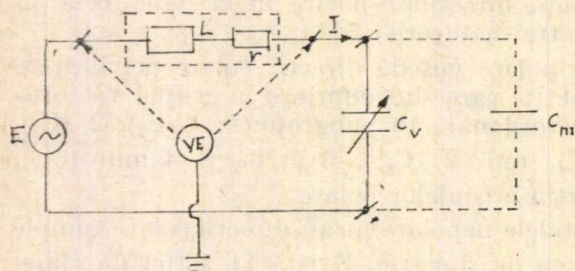


Fig. 1

de principiu se observă în figura 1. Acest aparat măsoară factorul de calitate Q .

El are incorporat un generator de frecvență variabilă într-o gamă largă și un condensator variabil fără pierderi, etalonat. Permitivitatea relativă se poate calcula cu relația :

$$\epsilon' = \frac{C_v - C_v}{\epsilon_0 S} \cdot d$$

unde d este grosimea pastilei; S suprafața sa; C_v valoarea capacității condensatorului variabil cu bobina etalon în circuit; C_v valoarea capa-

cității condensatorului variabil în cazul în care este montat în paralel un condensator C_m cu dielectricul de măsurat între armături.

Tangenta unghiului de pierderi se calculează cu relația :

$$\operatorname{tg} \delta_m = \left(\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} \right) \frac{C_{v_0}}{C_{v_0} - C_v}$$

unde Q_0 este valoarea factorului de calitate cînd circuitul este adus la acord fără condensatorul cu materialul de studiat în circuit și Q în cazul cînd în circuit se găsește condensatorul cu materialul de studiat.

Rezultate și discuții

Măsurătorile se efectuează la diferite frecvențe. Pentru fiecare frecvență se alege o bobină etalon astfel încît să se poată obține rezonanța circuitului cu și fără conectarea condensatorului auxiliar. Datele necesare calculului permitivității și tangentei unghiului de pierderi sînt prezentate în tabelele 2, 3 și 4 pentru cele trei substanțe studiate. După măsurarea factorilor de calitate și capacităților condensatorului variabil în absența și în prezența condensatorului cu material se pot calcula permitivitățile relative și tangentele unghiurilor de pierderi pentru cele trei materiale. Rezultatele respective sînt conținute în tabelele 5, 6 și 7.

Tabelul 2

Factori de calitate și capacități pentru $K[Sb(OH)_6]$

Proprietăți ω	136 KHz	230 KHz	730 KHz	2,2 Mhz	6,9 Mhz	16,2 Mhz	23,5 Mhz
Q	15,7	22,5	38	53,8	85	172	230
C_v	30,3	30,2	30,75	30,7	30,2	50,3	72
Q_0	146	210	187	280	277	390	370
C_{v_0}	38,9	38,3	38,1	38,1	36,9	57,1	78,6

Tabelul 3

Factori de calitate și capacități pentru CH_4N_2O

Proprietăți ω	112 KHz	294 KHz	610 KHz	2,2 Mhz	6,6 Mhz	19,5 Mhz	27 Mhz
Q	92	130	155	154	173	205	283
C_v	49,9	50,5	51,30	29,5	30,35	36,65	51,5
Q_0	144	208	206	270	295	410	385
C_{v_0}	56,4	57,2	57,2	36,3	37,1	37,2	58,7

Tabelul 4

Factori de calitate și capacități pentru KHF_2

Proprietăți ω	8,2 Mhz	14,8 Mhz	18,5 Mhz	25 Mhz
Q	1,7	5,3	6,5	8,2
C_v	65,8	60	62,1	61
Q_0	245	365	362	350
C_{v0}	72	69,6	71,5	69,6

Tabelul 5

Permitivitatea relativă și tangenta unghiului de pierderi pentru $\text{K[Sb(OH)}_6]$

Proprietăți ω	136 Khz	230 Khz	730 Khz	2,2 Mhz	6,9 Mhz	16,2 Mhz	23,5 Mhz
tg δ	23,28	21,82	19,62	19,77	17,72	18,05	17,43
	0,25	0,20	0,119	0,083	0,049	0,030	0,021

Tabelul 6

Permitivitatea relativă și tangenta unghiului de pierderi pentru $\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}$

Proprietăți ω	116 Khz	194 Khz	610 Khz	2,2 Mhz	6,6 Mhz	19,5 Mhz	27 Mhz
tg δ	16,39	18,74	15,38	18,01	17,87	17,28	19,18
	0,038	0,027	0,017	0,017	0,014	0,014	0,0083

Tabelul 7

Permitivitatea relativă și tangenta unghiului de pierderi pentru KHF_2

Proprietăți ω	8,2 Mhz	14,8 Mhz	18,5 Mhz	25 Mhz
tg δ	1,79	2,83	2,77	2,53
	7,20	1,40	1,19	1,005

În concluzie, se poate observa din datele de mai sus că ureea prezintă o permitivitate relativă mare și o tangentă a unghiului de pierderi foarte mică ceea ce indică faptul că reprezintă un bun material dielectric. Hexahidroxoantimoniatul de potasiu prezintă permitivitate relativă comparabilă cu a ureei și o tangentă a unghiului de pierderi mai mare,

fiind deci un material dielectric mai slab. În sfârșit, fluorura acidă de potasiu prezintă permitivitate relativă mică și tangentă a unghiului de pierderi mult mai mare, valori caracteristice materialelor nepolare.

Parte experimentală

S-a lucrat cu substanțe de puritate pro analysi Merck. Substanțele au fost presate într-o matriță cilindrică la 25 kp/cm². Bazele pastilei au fost argintate cu pastă de argint.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Negoiu, M. Negoiu, Structura combinațiilor anorganice, Ed. Tehnică, 1987
2. I. Jeludev, Cristale electrice, Ed. Tehnică, 1973
3. V. Cătuneanu, O. Iancu, M. Drăgulescu, Materiale și componente electronice, Ed. Did și Ped., București, 1972
4. A. Codarcea, Mineralogie, vol. I Cristalografia, Ed. Did. și Ped., București, 1965
5. I. Jeludev, Simetria și aplicațiile ei, Ed. Tehnică, București, 1979
6. R.M. Bozarth, J. Am. Chem. Soc., 45, 2129 (1923)
7. A. Dember, Ann. Physic, 23, 507 (1935)

Quelques propriétés des cristaux diélectriques

Il y a dans ce travail une classification des cristaux de point de vue électrique. De même est présenté la corrélation propriétés électriques-propriétés de symétrie des cristaux.

On a déterminé la permittivité relative et la tangente de l'angle des pertes, pour les substances : KHF_2 , $\text{K}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ et $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Les résultats expérimentaux montrent évidemment que l'urée est un bon matériel diélectrique, $\text{K}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ est un intermédiaire et la fluorure acide de potassium ne présente pas des propriétés diélectriques, en accord avec les prévisions théoriques.

A GRAPHICAL ANALYTICAL METHOD OF DESIGNING ADIABATIC REACTORS FOR AMMONIA SYNTHESIS

I. CONSTANTINESCU, A. VERESTOY*

The grapho-analytical optimization method has the advantage of the physical significance of the results as a guarantee of final valuable results. The visualization of the mathematical deduced optimum conditions allows the elaboration of a physical optimization model for the ammonia synthesis reactor and eliminates the non-concordances with the physical sense of phenomena. The kinetic maps used for the visualization of the catalytic reaction allow consideration of the catalyst efficiency and interpretation of the optimum temperature regime.

One of the most important problems in designing reactors is to determine the catalyst optimum operating thermal conditions; under such conditions a given conversion is reached with a minimum volume of catalyst (of given granulation) and with a given volume of catalyst maximum conversion into ammonia is reached.

Considering the construction peculiarities of reactors for ammonia synthesis, in most cases the existing pressure vessel calls for a strictly limited volume of the reactor, a maximum volume of contained catalyst respectively. In such cases the division of the required volume into layers according to the technology adopted remains the problem to be optimized.

The authors accepted as a work method, a graphoanalytical one which permits to follow the physical sense of phenomena in the same time with the mathematical development of the model.

This paper presents a way of dealing with this problem in the case of a quasi adiabatic reactor with 3 adiabatic layers, with gas indirect cooling between layers.

The optimizing criterion can be expressed as follows:

$$V_{cat} = \sum_{j=1}^3 V_j = \text{minimum} \quad (1)$$

The optimum solution will result from the minimum conditions formulated mathematically as:

$$\frac{\partial \sum_{j=1}^3 V_j}{\partial X_k} = 0 \quad (2)$$

* Prof. Ph. D.; Ph. D. Eng., Anorganic Chemistry Dept.

where V_j = catalyst volume on layer j
 X_k = independent variables of the process

In order to write the optimum conditions corresponding to the general formulation (rel 2), the parameters with independent variation will be selected out of the process parameters.

In the case of a reactor with 3 adiabatic layers, with indirect cooling between layers, as independent variables, the inlet temperatures on the catalytic layers (noted T_1) as well as ammonia concentrations at the outlet (noted y) (see. fig. 1) are considered.

The data of the problem are: ammonia concentration at reactor inlet and outlet (y_0 and y_i) as well as the synthesis gas molar flowrate at reactor inlet (G).

$$\frac{\partial V_1}{\partial T_1} + \frac{\partial V_2}{\partial T_1} + \frac{\partial V_3}{\partial T_1} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial T_2} + \frac{\partial V_2}{\partial T_2} + \frac{\partial V_3}{\partial T_2} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial T_3} + \frac{\partial V_2}{\partial T_3} + \frac{\partial V_3}{\partial T_3} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial Y_1} + \frac{\partial V_2}{\partial Y_1} + \frac{\partial V_3}{\partial Y_1} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial Y_2} + \frac{\partial V_2}{\partial Y_2} + \frac{\partial V_3}{\partial Y_2} = 0 \quad (7)$$

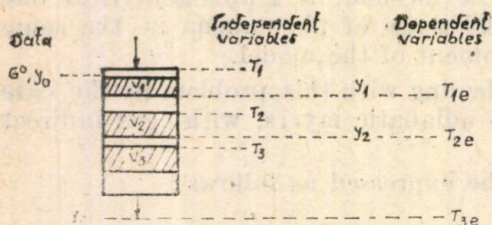


Fig. 1 — Data and Variables of the Ammonia Synthesis Process

Taking into account the independence of V_1 from T_2 and T_3 , of V_2 from T_1 and T_3 , of V_3 from T_1 and T_2 ; of V_3 from Y_1 , of V_1 from Y_2 respectively, the following will result as optimum conditions if the partial derivatives are made to be equal to zero.

$$\frac{\partial V_1}{\partial T_1} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial T_2} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial V_3}{\partial T_3} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial Y_2} + \frac{\partial V_2}{\partial Y_1} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial Y_2} + \frac{\partial V_3}{\partial Y_2} = 0 \quad (12)$$

This system of differential equations can be solved by means of various methods (numerical methods using the computer inclusively). The solution to be found is the reactor operating optimum conditions (T_1 ; T_2 and T_3), the catalyst minimum volumes required in the three layers (V_1 ; V_2 and V_3) respectively.

Besides the above mentioned optimum operating conditions, there are also other conditions which should be taken into account in practice. Such conditions are required by industrial operation (e.g. temperature maximum limitation by catalyst thermal resistance) and thus the mathematical solving of the problem becomes extremely complicated.

Within such a context the physical interpretation of the optimum conditions becomes very important; the operating conditions (practical optimum) which is closest to the theoretical optimum should also be found.

The equations formulated by rel. (8–10) or generally:

$$\frac{\partial V_j}{\partial T_j} = 0 \text{ represent the minimum of the curve: } V_j = f(T_j).$$

The significance of this function consists in the variation of the catalyst volume required for reaching a given conversion, depending on the reactant gas inlet temperature.

The optimum condition expressed by rel. 8 will be interpreted as the set of minimum points of the curve family $V_1 = f(T_1)$ for various values of the other independent variable: Y_1 (see fig. 2).

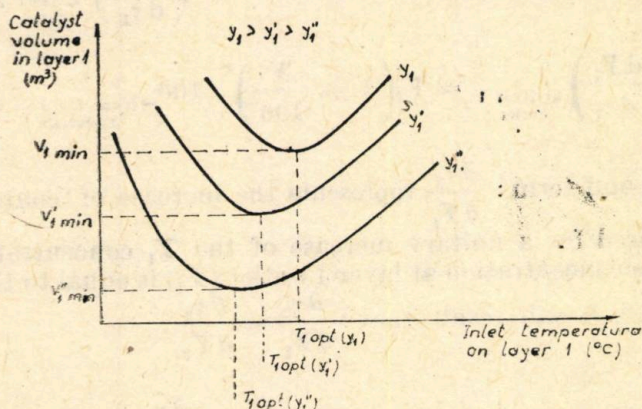


Fig. 2 — Diagram of the Dependence of Catalyst Volume in Layer 1 on Gas Inlet Temperature

As can be noticed, on each curve there is only one point which is interesting from the optimization point of view, and condition 8 can be expressed in a simpler way, as a function $T_1 \text{ opt} = f(Y_1)$ (see fig. 3). This function can be determined from the results of the modelling of the

catalytic layer operation for a given flowrate and inlet concentration. At the same time one finds the layer outlet temperature as well as the minimum catalyst volume (only the optimum condition 8 concerning the first layer is observed).

The optimum condition regarding the transition from layer 1 to layer 2 is expressed by rel. 11 whose physical significance will result from an appropriate processing of this relation.

According to the definition of the contact time, the catalyst volume will be replaced : $V = \tau \cdot G^0$ and the differential equation will become :

$$\frac{\partial \tau_1}{\partial Y_1} + \frac{\partial \tau_2}{\partial Y_1} \quad (13)$$

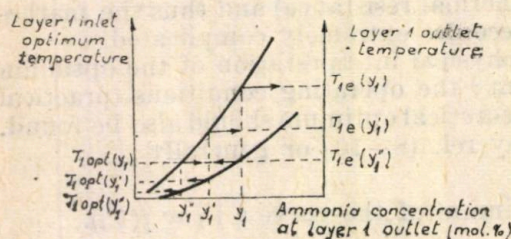


Fig. 3 — Variation of Layer 1 Inlet Optimum Temperature with Ammonia Outlet Concentration

The first term : $\frac{\partial \tau_{11}}{\partial Y}$ represents the increase of contact time in layer 1 necessary for a unitary increase of outlet concentration (y_1) while all the other independent parameters are being kept constant. This term is inversely proportional to the catalytic process rate at the outlet of the reactant gas from the layer, as follows

$$\left(\frac{\partial \tau_1}{\partial Y_1} \right)_{\text{at layer 1 outlet}} = \left(\frac{d \tau_1}{d Y_1} \right)_{\text{at layer 1 outlet}} = \left(\frac{1}{\frac{d Y_1}{d \tau_1}} \right)_{\text{at layer 1 outlet}}$$

$$\left(\frac{d Y_1}{d \tau_1} \right)_{\text{at layer 1 outlet}} = V_1 \left(1 + \frac{Y}{100} \right)^2 \cdot 100 \quad \text{— from the sum of materials}$$

The second term : $\frac{\partial \tau_2}{\partial Y_1}$ represents the increase of contact time in layer 2 required for a unitary increase of the Y_1 concentration. As we know that the concentration at layer 1 outlet (Y_1) is equal to the inlet one at layer 2 (Y_{2i}), it will result that : $\frac{\partial \tau_2}{\partial Y_1} = \frac{\partial \tau_2}{\partial Y_{2i}}$ (15)

The significance of the partial derivative $\frac{\partial \tau_2}{\partial Y_2}$ is the increase of contact time in layer 2 required for a unitary increase of the inlet concentration (Y_{2i}) while the other independent variable are being kept constant (the outlet concentration : Y_2 included); it will bear a negative sign (because the increase of Y_{2i} leads t_0 a decrease of τ_2). It will result that :

$$\left(\frac{\partial \tau_2}{\partial Y_{2i}}\right)_{\text{at layer 2 inlet}} = \left(\frac{d\tau_2}{dY_{2i}}\right)_{\text{at layer 2 inlet}} = \left(\frac{1}{\frac{dY_{2i}}{d\tau_2}}\right)_{\text{an layer 1 inlet}} \quad \text{and} : \left(\frac{dY_2}{d\tau_2}\right)_{\text{at layer 2 inlet}} =$$

$$= -V_2 \left(1 + \frac{Y_{2i}}{100}\right)^2 \cdot 100 \quad \text{from the sum materials} \quad (16)$$

Therefore the 9–11 optimum condition will be expressed as :

$$\frac{1}{V_1 \left(1 + \frac{Y_1}{100}\right)^2} = \frac{1}{V_{2i} \left(1 + \frac{Y_{2i}}{100}\right)^2} \quad (\text{where } Y_1 = Y_{2i}) \text{ respectively : } V_1 = V_{2i} \quad (17)$$

This means that the rate of reaction at the outlet from layer 1 is equal to that at layer 2 inlet.

Taking into consideration the dependence of the reaction rate on temperature (at the gas constant concentration), for any value of the concentration at layer 1 outlet (Y_1) an optimum value of layer 2 inlet temperature will result (see fig. 4) depending on the layer 1 outlet temperature (T_1) determined by the values of Y_1 and T_1 opt.

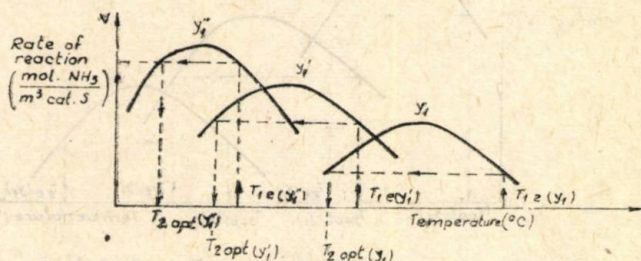


Fig. 4 — Diagram of Temperature Dependent Variation of Reaction Rate at Layer 1 Outlet, at Constant Composition

Similarly, the significance of the other optimum conditions will be deduced.

Thus for any value of Y_1 (Y'_1 and Y''_1) on the basis of the optimum condition a family of curves will result such as the one shown in fig. 2, and a diagram will be obtained (like in fig. 5).

On the basis of temperature T_2 opt (Y_1), determined in the previous stage, the optimum value of layer 2 outlet concentration will result.

The optimum condition 12 will be processed in the same way as 11 and it will result that;

$$V_2 = V_{3i} \quad (18)$$

i.e. the reaction rate layer 2 outlet is equal to the layer 3 inlet one.

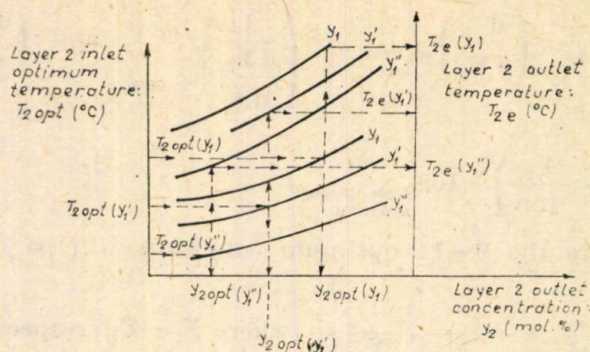


Fig. 5 — The Dependence of Layer 2 Inlet Optimum Temperature on Ammonia Outlet Concentration in the Respective Layer

The diagram in fig. 6 will be obtained in a way similar to that in fig. 4, and the layer 3 inlet temperature $T_{3opt}(Y_1)$ will result for any value of layer 2 outlet concentration $Y_{2opt}(Y_2)$, corresponding to the value of Y_1 which was previously found to be optimum.

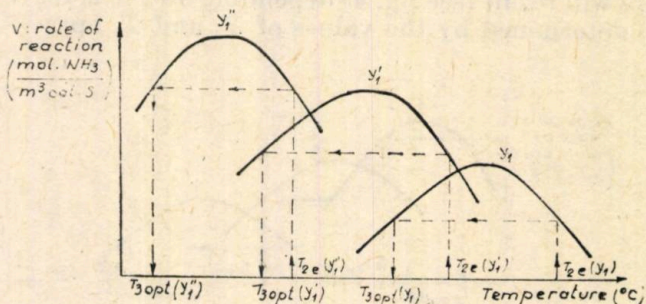


Fig. 6 — Diagram of Temperature Dependent Variation of Reaction Rate at Layer 2 Outlet, in the Case of Constant Composition

With the aid of these pairs of values $T_{3opt}(Y_1)$ and $Y_{2opt}(Y_1)$ the dependence curve shown in fig. 7 will be drawn.

The optimum condition described by relation 11 will be interpreted in the case of constant concentration at the outlet from layer 3, -an initial datum of the problem. Under such circumstances it only the layer 3 inlet concentration (the layer 2 outlet one, y_2) that will have an influence upon the partial derivative value. Thus, depending on the value of Y_2 , a family of curve will result in the diagram of variation of the catalyst volume with the inlet temperature (fig. 8) - the curve in fig. 9 respectively.

The two curves in fig. 7 and 9 represent the dependence between these two parameters: $Y_2 - T_3$; these dependences were established on the basis of two different optimum conditions, and the intersection point signifies the simultaneous meeting of all optimum requirements stated.

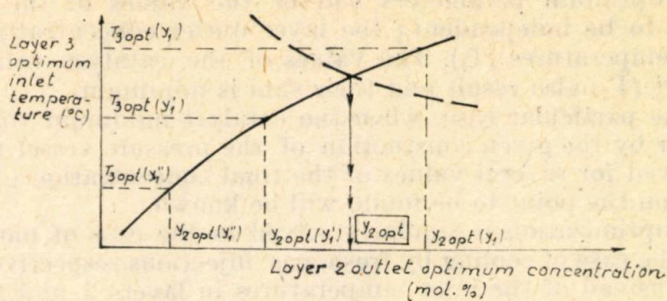


Fig. 7 — The Dependence of Layer 3 Inlet Optimum Temperature on the Layer 2 Outlet Optimum Concentration

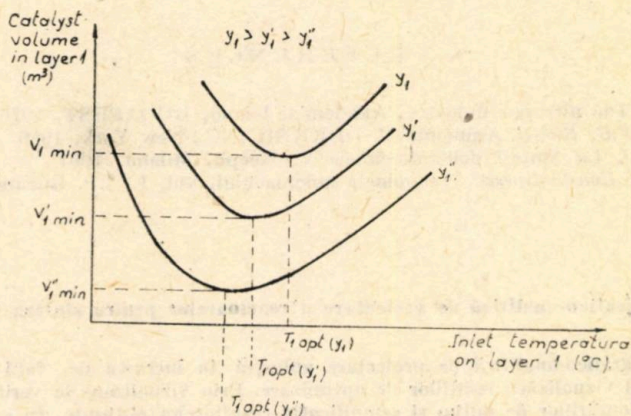


Fig. 8 — Diagram Showing the Dependence of Layer 3 Catalyst Volume on the Gas Inlet Temperature Variation

The intersection of the curves in fig. 7 and 8 shows the true optimum value of Y_2 ; ($Y_2 \text{ opt}$); from this value one will obtain all the other parameters, by interpolation between the existing values, previously deduced.

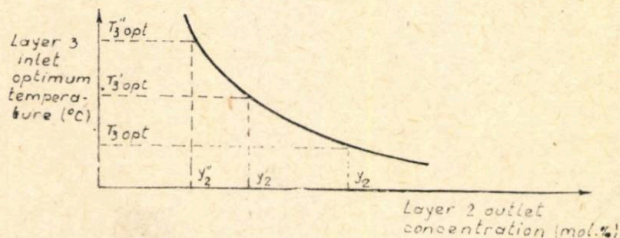


Fig. 9 — Layer 3 Inlet Optimum Temperature Variation Depending on Layer 2 Outlet Concentration

The optimum parameters will be the values of the parameters considered to be independent; the layer outlet concentration (Y_1) and the inlet temperatures (T_j). The values of the catalyst volumes in the three layers (V_j) also result and their sum is minimum.

In the particular case, when the catalyst minimum volume ($V_{\min}$) is called for by the given construction of the pressure vessel the problem will be solved for several values of the final concentration (Y_f) and by interpolation the point to be found will be known.

The optimization is similarly solved in the case of more adiabatic layers, in the case of cooling by fresh gas injections respectively. In this last case, instead of the inlet temperatures in layers 2 and 3, the mixture ratios of hot to cold gas will be preferred as independent variables.

The above-presented methods have been confirmed by the results obtained in practice and consequently we consider that they extended to other similar fields as well.

REFERENCES

1. G.D. Honti, The nitrogen industry, Akademiai Kiado, BUDAPEST, 1976
2. A.V. Slack, F.G. Russel, Ammonia M. DEKKER INC., New York, 1980
3. C.A. Vancini, La Sintesi dell'ammoniaca V. Hoepli, Milano, 1961
4. Sz. Lányi, I. Constantinescu, Tehnologia amoniacului, vol. I., I.P. București, 1984

Metoda grafico-analitică de proiectare a reactorilor pentru sinteza amoniacului

Metoda grafico-analitică de proiectare aplicată în lucrarea de față prezintă avantajul vizualizării relațiilor de optimizare. Prin vizualizare se verifică sensul fizic al condițiilor de optim și semnificația rezultatelor obținute. În acest fel se pot exclude cele ce nu prezintă sens fizic adecvat, optimul avînd valabilitate reală.

STUDIUL COMPOZIȚIEI ȘI STRUCTURII ȘLAMURILOR REZULTATE DE LA EPURAREA APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE VANADIU

GHERGHINA TUDORACHE, M. BELCU, IOANA JITARU*

Șlamurile obținute în procesul de purificare a apelor reziduale conținând vanadiu prin coprecipitare cu săruri de fier au fost supuse analizei chimice IR, cu raze X și termodiferențiale. În condițiile, ducând la precipitarea completă a vanadiului, atât fierul cît și vanadiul se găsesc sub forma unor combinații amorse.

De la prepararea catalizatorilor organo-vanadici, rezultă ape reziduale a căror purificare este absolut necesară, dată fiind toxicitatea ridicată a vanadiului [1]. Conținutul în vanadiu al acestor ape variază între 0,3-1g/l, iar limita admisibilă pentru descărcare în emisar trebuie să fie sub 0,1 mg/l [2]. Pentru epurarea acestor ape concomitent cu recuperarea vanadiului, dintre procedeele menționate în literatura de specialitate, cel mai indicat este cel prin coprecipitare cu săruri de fier [3-7]. Acest procedeu prezintă o serie de avantaje cum ar fi simplitatea, posibilitatea preluării unor variații mari de debit și concentrație, costuri relativ reduse ale investiției și exploatării instalației etc. În scopul îmbunătățirii tehnologiei propuse pentru recuperarea vanadiului din apele reziduale provenite de la fabricarea VAc_3 , este necesară cunoașterea compoziției și structurii șlamurilor.

Partea experimentală

1. *Compoziția chimică.* Au fost luate în studiu patru probe de șlam, obținute dintr-o apă reziduală cu un conținut de 0,882 g V/l, prin coprecipitare cu săruri de fier (soluție $Fe_2(SO_4)_3$ 5 %, pentru probele 1 și 3 și soluție $FeSO_4$ 5 %, pentru probele 2 și 4 în condițiile optime de lucru pentru îndepărtarea totală a vanadiului stabilite în cadrul unor lucrări anterioare: pH acidulare = 3,5–1,5; timp de agitare după acidulare 15–30 minute; raport $Fe/V = 5–6/1$; pH alcalinizare = 8–8,5; timp agitare după alcalinizare = 15 minute.

Pentru acidulare s-a folosit soluție H_2SO_4 32 %, pentru alcalinizare suspensie $Ca(OH)_2$ 50 g/l, pentru probele 1 și 2 și soluție de NaOH 40 %, pentru probele 3 și 4. Precipitatele formate au fost separate prin filtrare, uscate la temperatura camerei și după aceea au fost caracterizate din punct de vedere chimic și fizico-chimic, în vederea determinării compoziției și structurii lor. Inițial s-a efectuat analiza prin spectroscopie de emisie pentru determinarea elementelor prezente în șlam. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

* Conf. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. ing., catedra Chimie anorganică

Tabelul 1

Analiza spectrală

Nr. probei	Elemente majore	Elemente $10^{-1}\%$	Elemente $10^{-1} - 10^{-2}\%$	Elemente $10^{-2} - 10^{-3}\%$
1.	Fe, V, Ca	Na	Si, Mn, Mg	Ni
2.	Fe, V, Ca	Na, Al	Si, Mn, Mg	Ni
3.	Fe, V, Na	Si	Cu	Mn, Mg, Pb
4.	Fe, V, Na	Al, Si	Cu	Mg, Mn

După aceea elementele majore indicate de analiza prin spectroscopie de emisie și anionul SO_4^{2-} , s-au determinat cantitativ prin metodele obișnuite. Rezultatele sînt trecute în tabelul 2.

Tabelul 2

Analiza chimică

Nr. probei	Fe %	V %	Ca %	Na %	SO_4^{2-} %
1.	5,87	2,28	14,92	0,69	37,25
2.	6,57	2,38	15,53	0,85	46,58
3.	33,30	7,12	—	8,50	10,90
4.	36,25	7,85	—	5,02	13,91

2. Analiza cu raze X

În vederea determinării structurii și compoziției probelor de șlam, s-au efectuat analiza cu raze X, analiza în infraroșu și analiza termodiferențială. Pentru analiza de fază a probelor de șlam, s-a utilizat un difractometru de raze X, DRON — 2, cu goniometrul orizontal și înregistrare cu scintilator.

S-a folosit radiație Co K α , filtrată cu Fe. Valorile distanțelor interplanare (d) sînt indicate în tabelul 3, împreună cu datele ASTM, pentru fazele identificate.

Efectuarea analizei cu raze X, a dovedit că proba 1, conține o fază cristalină $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; proba 2, conține un amestec de două faze cristaline — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și CaCO_3 (calcit); proba 3 conține două faze cristaline Na_2SO_4 și NaCl ; proba 4, este total amorfă. Celelalte faze prezente în șlamuri sînt amorfe. Nu s-a identificat nici un compus cristalin al vanadiului. Compușii vanadiului prezenți în șlamurile studiate sînt total amorfi.

3. Analiza în infraroșu

Pentru a aduce date suplimentare privind compoziția șlamurilor (coprecipitatelor), au fost înregistrate spectrele IR în domeniul spectral 400—4000 cm^{-1} , pe probe de precipitat uscate la temperatura camerei.

S-a lucrat în pastilă de bromură de potasiu, utilizându-se spectrofotometrul UR₁₆ Zeiss. Jena. Spectrele respective sînt redată în figurile 1—4.

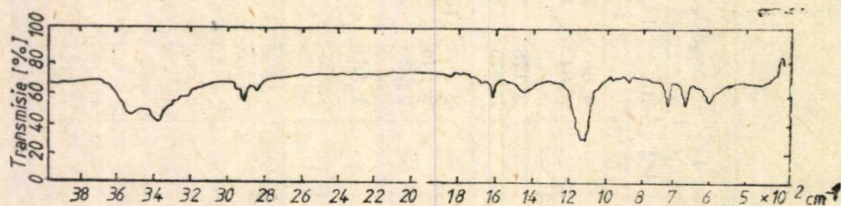


Fig. 1

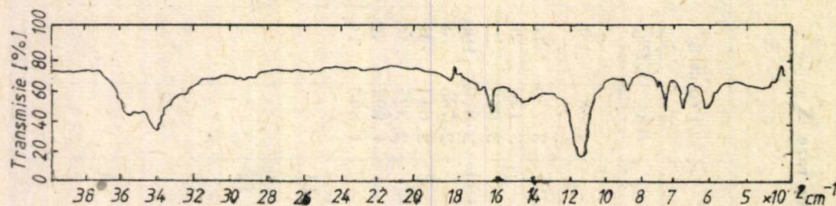


Fig. 2

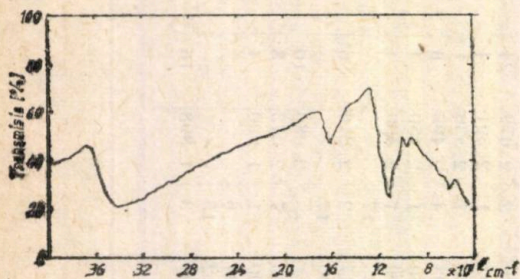


Fig. 3

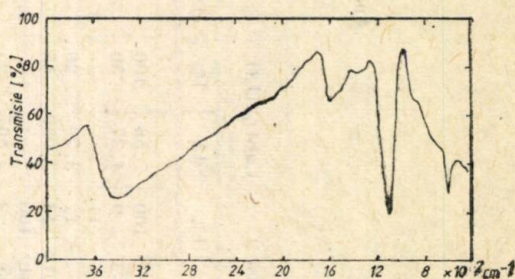


Fig. 4

Alura spectrelor, poziția benzilor din spectrele IR ale celor patru probe este asemănătoare.

În spectrele IR ale probelor apar benzi de vibrație caracteristice anionilor SO_4^{2-} , (δSO , νSO), VO_3^- sau $(\text{VO}_3)_n^-$ (δOVO , νVO), ca și benzi caracteristice apei de cristalizare (δHOH , νs , νas , OH), apei de coordinație, grupării OH hidroxilice ($\delta\text{M}-\text{OH}$). În tabelul 4, sînt prezentate principalele frecvențe IR înregistrate în spectrele celor patru probe și atribuirile lor probabile.

Spectrele IR ale probelor 3 și 4 sînt ceva mai simple. Se disting clar benzile caracteristice anionului SO_4^{2-} , grupării hidroxilice ($\text{M}-\text{OH}$), apei de rețea (νs , νas , OH , δHOH).

Tabelul 4

Principalele frecvențe IR observate și atribuțiile lor probabile

Proba 1		Proba 2		Proba 3		Proba 4	
$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	atribuire probabilă	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	atribuire probabilă	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	atribuire probabilă	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	atribuire probabilă
600 (m,a)	$\delta\text{OSO}(\text{SO}_4^{2-})$	600 (m,a)	$\delta\text{OSO}(\text{SO}_4^{2-})$	610 (m,a)		610 (m,a)	$\delta\text{OSO SO}_4^{2-}$
665 (m,a)		670 (m,a)		640 (um)	$\delta\text{OSO}(\text{SO}_4^{2-})$	680 (um)	
780 (m,a)	$\delta\text{OVO}(\text{VO}_3^-)$	750 (i,a)	$\delta\text{OVO}(\text{VO}_3^-)$			970 (s,a)	$\nu\text{V} = \text{O}(\text{VO}_3^-)$
875 (s,a)	$\delta\text{M}-\text{OH}(\text{hidroxid})$	875 (s,a)	$\delta\text{M}-\text{OH}$	720 (um)	$\delta\text{OVO}(\text{VO}_3^-)$	1050 (um)	
					$\delta\text{M}-\text{OH}$	1110 (i,a)	$\delta\text{M}-\text{OH}$
1110	$\delta\text{M}-\text{OH}$	1110	$\delta\text{M}-\text{OH}$	900 (um)	$\text{SO}(\text{SO}_4^{2-})$		$\nu\text{SO}(\text{SO}_4^{2-})$
(i,a)		(i,a)			$\nu\text{VO}(\text{VO}_3^-)$	1400 (um)	$\nu\text{VO}(\text{VO}_3^-)$
1150	$\nu\text{SO}(\text{SO}_4^{2-})$	1140	$\nu\text{SO}(\text{SO}_4^{2-})$	1110 (1,a)	$\delta\text{HOH}(\text{apă de rețea})$	1620 (m,a)	δHOH
1460 (m,1)	$\nu\text{VO}(\text{VO}_3^-)$	1430 (m,1)	$\nu\text{VO VO}_3^-$	1350 (s,1)			
1625 (m,a)	δHOH	1620 (m,a)	$\delta\text{HOH}(\text{apă de rețea})$	1600 (m,a)	$\nu\text{OH}, \nu\text{OH}(\text{apă de rețea})$	3400 (m,1)	$\nu_s, \nu_{as}\text{OH}$
1695 (s)		1690 (s,a)					
3230 (um)	$\nu\text{OH}, \nu\text{OH}(\text{apă de rețea})$	3240 (um)	$\nu\text{OH}, \nu\text{OH}(\text{apă de rețea})$	3400 (m,1)			
3400 (m,1)		3400 (m,1)					
3530—3570 (m,1)		3550 (m,1)					

m — bandă medie
i — bandă intensă
s — bandă slabă

a — bandă ascuțită
1 — bandă largă
um — umăr

Banda caracteristică grupării metavanadat este deplasată față de valoarea 1460 cm^{-1} (probele 1 și 2) și respectiv 1450 cm^{-1} (NaVO_3), spre valori mai joase (1350 cm^{-1} — proba 3 și 1400 cm^{-1} proba 4). În spectrul probei 4, apare un umăr suplimentar la 1050 cm^{-1} , care s-ar putea datora prezenței unor compuși de vanadil (VO^{2+}).

4. Analiza termodiferențială

Alte aspecte ale structurii și stabilității termice a șlamurilor studiate, rezultă din analiza termodiferențială, efectuată pe derivatograf cu o viteză de încălzire 10°C/min. , până la 1000°C , folosind ca etalon inert, rutil chimic pur.

Derivatogramele înregistrate sînt prezentate în fig. 5—8.

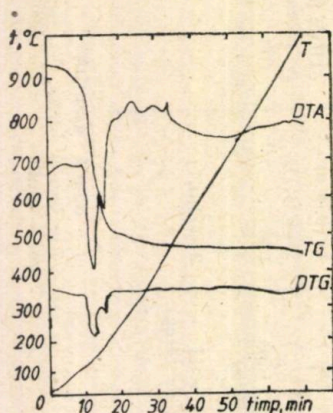


Fig. 5

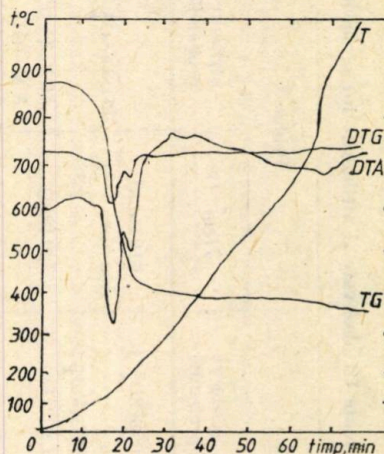


Fig. 6

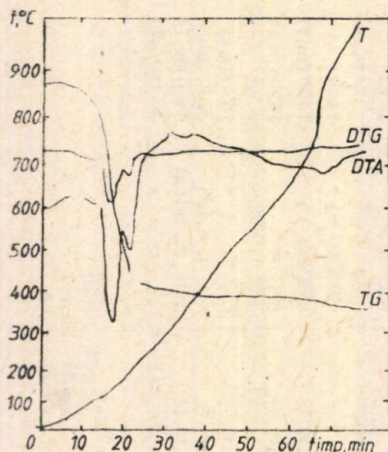


Fig. 7

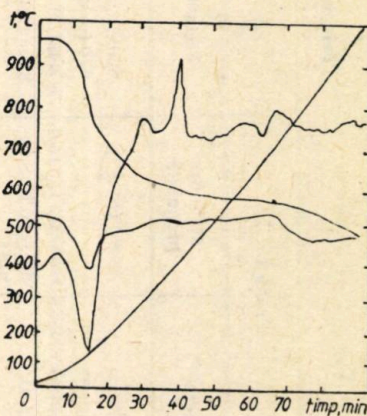


Fig. 8

Analiza termodiferențială pune în evidență o serie de efecte termice datorate probabil următoarelor fenomene :

— eliminarea umidității și apei de cristalizare (efect endoterm).

Între 50—90°C, cu maxime în jurul a 140°C.

— dehidroxilarea hidroxizilor și a sulfatilor bazici (efect endoterm cca 350°C).

— oxidarea FeSO_4 la $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (efect exoterm la probele 1 și 2, 410—460°C).

— desulfurarea sulfatilor bazici de Fe (III) (efect endoterm, maxime peste 600°C).

— descompunerea carbonatilor (efect endoterm, max. 930°C)

— efecte exotermice datorate unor transformări polimorfe care nu sînt însoțite de modificări ale greutății probei.

Concluzii

În scopul cunoașterii compoziției și structurii șlamurilor provenite de la epurarea apelor reziduale cu conținut de vanadiu, s-au efectuat analiza prin spectroscopie de emisie, analiza chimică, analiza cu raze X, analiza în infraroșu și analiza termodiferențială.

Pe baza datelor experimentale, s-a constatat că șlamurile obținute folosind ca agent de alcalinizare sol. de NaOH, au un conținut în vanadiu mult mai ridicat, decît cele obținute cu suspensie de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, din cauza lipsei sulfatului de calciu.

Șlamurile conțin compuși de vanadiu, fier, sodiu care se găsesc sub formă de hidroxizi, vanadați sau sulfati.

Compușii de fier și vanadiu prezenți în șlamuri au o structură total amorfă.

Analiza termodiferențială a pus în evidență o serie de efecte endotermice, însoțite de modificări în greutate datorate probabil următoarelor fenomene :

— eliminarea umidității și apei de cristalizare, dehidroxilarea hidroxizilor și a sulfatilor bazici, desulfurarea sulfatilor, descompunerea calcitului.

De asemenea, s-au constatat și unele efecte exotermice pe seama oxidării FeSO_4 la $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ sau a unor transformări polimorfe, care nu sînt însoțite de modificări în greutate.

BIBLIOGRAFIE

1. I. V. Roschin, Ghigiena i Sanitaria, 32 (6), 26, 1967
2. K.P. Salyankina, Ghigiena i Sanitaria, 10 (8), 6 1961
3. E. Bruchheim, Patent RDG 155. 481 cl C 01 G 31/00, 9 iunie 1982
4. Sano Masakautan, Japan Kokai 78 07, 972 cl CO2 C5/02, cf. CA 89-64.716 h
5. M. Uhmatt, Patent RP Polonia, 61.333 cl CO2 c - 1970
6. Z. S. Stepanov, Izvestia VUZ, Energhetika, 17 (9), 89 1974
7. S.A. Mannath, J. Water Pollut Control Fed. USA, 49 (11), 2297 1971.

**The Composition and the Structure of Sludges from Vanadium —
Containing Wastewater Processing**

The sludges obtained in the process of vanadium containing wastewater purification by coprecipitation with iron salts were analysed chemically, by infra-red and X-ray spectroscopy and by thermogravimetry. At parameters determining the complete precipitation of vanadium, both iron and vanadium form amorphous compounds.

C.Z. : 621.384.8

DETERMINĂRI DE PURITATE ENANTIOMERA LA AMINOACIZI ESEŢIALI PRIN SPECTROPOLARIMETRIE (I)

CRISTINA MANDRAVEL, LIGIA IONESCU*

În lucrare se arată importanţa determinărilor de puritate enantiomerică pentru caracterizarea preparatelor farmaceutice ce conţin substanţe optic active şi s-a determinat prin spectropolarimetrie puritatea enantiomerică la L-cisteină pentru o serie de amestecuri de puritate enantiomerică prestabilită.

Consideraţii teoretice

Determinarea purităţii enantiomere a unui preparat, care conţine ca şi component o substanţă optic activă, prezintă un interes teoretic şi practic deosebit. Sub aspect teoretic, scăderea purităţii enantiomere (sau optice) în cursul unei reacţii chimice poate da adesea o informaţie valoroasă privind mecanismul de reacţie pe baza cunoaşterii acestei mărimi pentru materiile prime şi produsul de reacţie [1—3]. Sub aspect practic în sinteza organică fină, de exemplu, în sinteza de polipeptide, o cantitate mică de impuritate optică în momentul iniţial poate duce la un produs polimeric de omogenitate scăzută [4, 5].

Puritatea enantiomerică este o măsură a excesului unuia din enantiomeri faţă de celălalt (P_L sau P_D) ceea ce se poate exprima [1—2] prin relaţii de forma :

$$p_L = \frac{x_L}{x_L + x_D} \quad (1)$$

sau

$$p_L = \frac{n_L}{n_L + n_D} \times 100 \quad (2)$$

unde prin x_L , x_D s-au notat fracţiile molare, iar prin n_L , n_D numerele de moli, ale enantiomerilor. Utilizînd relaţiile (1), (2) pentru definirea racemicului corespund valorile 0,5, respectiv 50.

Se disting metode de determinare a purităţii optice a unui amestec de enantiomeri care implică separarea lor (operaţie destul de delicată) şi metode care nu implică separarea izomerilor sau diastereoizomerilor [2]. Prima grupă de metode este strîns legată de tehnicile de separare ;

* Conf. dr., catedra Chimie fizică şi tehnologie electrochimică ; Chimist, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice Bucureşti.

cristalizarea, cromatografia, reacțiile stereospecifice. A doua grupă de metode realizează analiza simultană a componentilor stereoizomerici și cuprinde: polarimetria, spectroscopia RMN, diluția izotopică și microcalorimetria diferențială.

Deoarece în prezenta lucrare am utilizat metoda spectropolarimetrică pentru determinarea purității optice a L-cisteinei ne referim mai pe larg la această metodă.

Pe baza mărimii fundamentale în măsurătorile polarimetrice puterea rotatorie specifică $[\alpha]$ se poate ajunge la o altă formă a relației (2) pentru determinarea purității enantiomere și anume:

$$p_L = \frac{[\alpha]_{\text{amestec}} / \lambda^T}{[\alpha]_{\text{absolut}} / \lambda^T} \times 100 \quad (3)$$

relație care este dependentă de caracteristicile activității optice a enantiomerului L (de aceea este specificată lungimea de undă λ și temperatura T la care se face determinarea) și căreia îi corespunde valoarea $[\alpha]_{\text{absolut}} / [1-4]$.

Presupunând $[\alpha]_{\text{absolut}}$ cunoscut (cînd izomerul L poate fi obținut pur) problema se reduce la asocierea acestei informații [6] cu o simplă măsurătoare a activității optice în amestec $[\alpha]_{\text{amestec}}$ ceea ce, în cazul polarimetrelor moderne, caracterizate de stabilirea automată a extincției, face posibilă urmărirea variației acestei mărimi în cursul unor reacții cu viteze destul de mari [7,9].

Metoda polarimetrică rămîne un criteriu fundamental în aprecierea purității enantiomere și este utilizată adesea pentru caracterizarea separării consecutiv utilizării tehnicilor de separare.

De asemenea, metoda polarimetrică este indicată cînd pe baza unor considerații structurale poate fi evaluată activitatea optică absolută [4,8]. Calculele de chimie cuantică sînt utilizabile doar pentru evaluarea ordinului de mărime al lui $[\alpha]_{\text{abs}}$ pentru clase restrinse de compuși chirali simpli, de simetrie înaltă [5].

Cînd nu se cunoaște $[\alpha]_{\text{abs}}$ atunci este indicată asocierea măsurătorilor polarimetrice cu rezultatele altor metode: spectroscopia în UV, spectroscopia RMN, etc.

Partea experimentală

Pentru măsurătorile spectropolarimetrice s-a utilizat aparatul Polaromat A Carl Zeiss Jena, caracterizat prin precizia de citire a unghiului de rotație de $\pm 0,005^\circ$, o viteză de stabilizare a markerului de $12^\circ/\text{s}$ în domeniul de la -70° la $+75^\circ$ și o precizie de măsură de 0,01. A fost utilizat setul de filtre interferențiale pentru 365, 405, 436, 546 și 578 nm, în condiții de termostatare a spațiului cuvelor cu o precizie de $0,05^\circ$. Etalonarea aparatului a fost realizată cu ajutorul plăcilor normale de cuarț. Valorile obținute sînt date în [5].

Cisteina utilizată, produs Merck p.a., a corespuns, atât pentru izomerul L , cît și pentru racemic, formulei $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Izomerul L-cisteină, conform datelor din literatură [6], are (la o concentrație de 8% în HCl 1N) $[\alpha]_D^{20} = +6,3^\circ$. La diferite lungimi de undă valorile obținute ale puterii rotatorii $\phi(T)$ pentru L cis $\cdot \text{HCl}$

Tabelul 1

Variația puterii rotatorii specifice $[\alpha]^{20}$ cu lungimea de undă la L - cisteină

$\lambda(\text{nm})$	365	405	436	546	578
$[\alpha]^{20}$	+36,21	+23,10	+17,2	+8,05	+6,80

H_2O sînt date în tabelul 1, extras din [7]. S-au preparat, prin cîntărire și diluție la balon cotat, trei amestecuri de puritate enantiomerică (0,750, 0,499, 0,251), calculate după relația $[\alpha]^{20} = \frac{[\alpha]^{20}_{\text{am}}}{c \cdot l}$, solventul folosit fiind soluție de HCl 1N, iar concentrația 8%. Acidul clorhidric utilizat a fost produs Chemapol, iar apa dublu distilată.

Rezultate și discuții

Pentru amestecurile de puritate enantiomerică prestabilită s-a determinat la spectropolarimetru valoarea corespunzătoare unghiului de rotație α_{am} la $\lambda_{\text{Hg}} = 578 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Hg}} = 546 \text{ nm}$ la temperatura de 20°C . Calculul valorii unghiului de rotație α_D^{20} s-a realizat cu relația:

$$\alpha_D^{20} = \frac{\alpha_{578}}{\alpha_{546}} \cdot \alpha_{546}^{20} = 1,42 - 0,3743 \cdot \alpha_{546}^{20} \quad (6)$$

Cu valorile obținute s-a calculat puterea rotatorie specifică în radiația D admisă de farmacopee conform relației:

$$[\alpha]_{\text{am}}^{20} = \frac{\alpha_D^{20}}{l \cdot c} \quad (5)$$

unde l — lungimea soluției, în g/ml
 c — concentrația absolută a enantiomerului pur am obținut

Luînd valoarea purității enantiomerică la L-cis-HCl-H₂O următoarele date:

Tabelul 2

Puritate a unor amestecuri de L-cis-HCl-H₂O la 20°C

0,742	0,504	0,248
0,010	0,009	0,011

Valoarea pentru eroarea relativă se încadrează în domeniul lucrului cu Polamat A [7]. L-cisteina este componenta terapeutică ne hormonală, donator de grupe SH

(ca folcisteina U) necesare pentru modificarea echilibrului într-un important sistem redox din corpul uman : L cisteină $\leftrightarrow$ L cistină. De aceea, datele de spectropolarimetrie obținute pot fi utile pentru controlul purității preparatelor respective.

BIBLIOGRAFIE

1. S.F. Mason, Quaterly Reviews XV 1, 20-66 (1963)
2. * * * „Topics in stereochemistry” edited by NL Allinger, J. Willey & Sons, London, 1967, p. 199
3. F. Badea, I. Kerek, Stereochimie, Edit. St. București, 1974, p. 176
4. O. Hörer, The structure of Biopolimers, Academic Press, Kent p. 190, 1972
5. C. Mandravel, L. Anastasescu, Rev. Roum. Chim. T 32 (11), 1045 (1987)
6. * * * Tables and Charts of AminoAcids, Kodomo Co, Part 4, p. 3-7 (1972)
7. W. Vinz, V. Jahn, Pharm Praxis 39, 11 (1984)
8. M. Spaski, M. Reix, M. O. Sepulcre, J. Pharm. Analysis 8, 130 (1980)
9. V.M. Potapov, V.M. Demianovich R.S. Zh. Anal. Khim. 39 (6), 983, (1984)
10. * * * Farmacopeea română, Edit. Medicală, ediția IX-a, Buc. 1976, p. 759.

The Enantiomeric Purity Determination of Essential Amino-Acids by Spectropolarimetry (I)

This work shows the significance of the enantiomeric purity to characterise the pharmaceutical product which contains an optically active component. These concepts have been used in a series of experiments with precalculated enantiomeric purity mixtures of L-Cysteine with

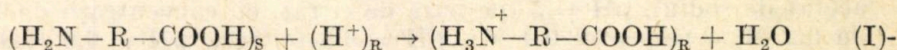
FOLOSIREA RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI PENTRU SEPARAREA AMINOACIZILOR DIN REZIDUURI DE MICELII

LUMINIȚA VLĂDESCU, T. CONSTANTINESCU, ELENA BARON*

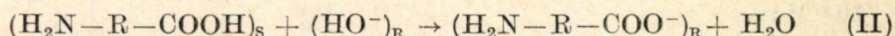
În prezenta lucrare sînt prezentate rezultatele încercărilor de laborator privind stabilirea condițiilor de lucru pentru separarea în grupuri a aminoacizilor din soluții obținute prin hidroliza proteinelor din catalaza obținută din reziduuri de micelii.

Schimbul ionic și cromatografia de schimb ionic stau în prezent la baza unor metode de separare și concentrare mult folosite în scopuri analitice și preparative.

Aminoacizii pot fi fixați într-o rășină schimbătoare de ioni puternic acidă în forma ionică H^+ , conform reacției:



precum și într-o rășină schimbătoare de ioni puternic bazică în forma ionică HO^- :



La scrierea reacțiilor (I) și (II) s-a ales, pentru simplificare cazul unui aminoacid monoaminomonocarboxilic, în care R simbolizează partea hidrocarbonată a moleculei.

Dacă rășina este într-o formă ionică diferită de H^+ , de exemplu Na^+ , sau NH_4^+ , nu vor fi capabili să se fixeze în cationit decît aminoacizii care se află în soluție în stare de cationi.

De asemenea, într-o rășină schimbătoare de anioni în formă ionică diferită de HO^- , se vor reține numai aminoacizii acizi și neutri.

Prin pretratarea rășinii cu soluția tampon folosită pentru prepararea amestecului de aminoacizi, se realizează aproximativ aceleași condiții de pH atît în interiorul, cît și în exteriorul granulei de rășină. În aceste condiții vor putea pătrunde în rășină și fixa acolo, numai acei aminoacizi care, în condițiile de lucru respective, poartă sarcini de același semn cu ionii mobili din rășină.

În cazul reținerii tuturor aminoacizilor într-o rășină schimbătoare de ioni, ei pot fi eluați succesiv, prin modificarea unor parametri experimentali ca: pH, tărie ionică, temperatură, concentrația eluentului, viteza de curgere, etc.

Pe baza comportării aminoacizilor la schimb ionic au fost elaborate o serie de metode care au permis separarea aminoacizilor de alte sub-

* Șef lucrări dr., catedra Chimie analitică; Cercet. șt. pr. dr., Centrul de chimie fizică București; Cercet. șt., Institutul de cercetări alimentare București.

stanțe neionice și ionice din probă [1—13] precum și unii de alții din amestecuri complexe [8, 14—31].

În prezenta lucrare sînt discutate rezultatele experimentale obținute în fază de laborator, privind folosirea rășinilor schimbătoare de ioni pentru demineralizarea soluțiilor obținute prin hidroliza acidă a catalazei recuperate din reziduuri de micelii, precum și pentru concentrarea și separarea în grupuri a aminoacizilor din soluția de hidrolizat proteic.

Partea experimentală

Materiale și aparate.

- Rășina schimbătoare de cationi slab acidă Vionit CC—1;
- rășina schimbătoare de anioni slab bazică Vionit AS-14;
- soluție de HCl 7M, 4M;
- soluție de NH_3 2M;
- soluție tampon de diferite pH-uri și anume: pH = 4,8 (acid acetic — acetat de sodiu), pH = 5 (pe bază de citrat, cu concentrații de Na^+ de 0,2 M și respectiv 0,4 M), pH = 6,5 (citrat), pH = 6,9 (fosfat) [32];
- soluții de acetat de amoniu 0,2 M, 1M și 2M;
- soluții de aminoacizi (glicină, lizină, acid glutamic, acid aspartic) 10^{-2}M ;
- soluție de ninhidrină 2%;
- soluție de NaOH;
- alcool etilic;
- spectrometru SPEKOL Karl Zeiss Jena;
- pH-metru MV-84.

Experiențele de schimb ionic au fost efectuate în coloane de sticlă de 20 cm lungime cu diametrul de 1 cm, prevăzute la partea inferioară cu un robinet cu șlif, iar la partea superioară cu o pilnie picătoare cu șlif.

Rășinile au fost umflate în apă, purificate și activate în forma ionică H^+ și respectiv Cl^- prin spălare cu HCl 4M și apoi spălate cu apă distilată pînă la reacție negativă pentru ionii Cl^- .

Cationul a fost adus în forma ionică Na^+ , trecînd prin coloană soluție de acetat de sodiu 1M pînă cînd pH-ul efluentului a devenit egal cu pH-ul soluției de acetat. S-a îndepărtat excesul de acetat de sodiu din coloană prin spălare cu apă distilată pînă la reacție negativă pentru ionii acetat.

Anionitul a fost trecut în forma ionică CH_3COO^- printr-un procedeu analog. Soluția de acetat de sodiu s-a trecut prin coloană pînă s-a obținut în efluent probă negativă pentru ionii Cl^- .

Soluția de hidrolizat proteic, folosită în experiențe, a fost obținută prin acțiunea HCl conc. asupra reziduurilor de micelii de la fabricarea

penicilinei. După filtrare, soluția de hidrolizat proteic a fost evaporată pentru îndepărtarea HCl.

Determinarea cantitativă a aminoacizilor s-a realizat spectrometric în prezență de ninhidrină [33].

Rezultate și discuții

Înainte de a începe experiențele de schimb ionic s-a efectuat analiza calitativă și cantitativă a soluției de hidrolizat proteic care a arătat prezența constituenților minerali în proporție de 80% și a celor organici în proporție de 20%.

Analiza spectrografică a indicat existența sodiului în cantitate foarte mare și a calciului în cantitate mare, precum și a fierului, potasiului și magneziului.

Analiza cromatografică a soluției de hidrolizat proteic cu ajutorul unui analizor automat de aminoacizi a pus în evidență prezența a 18 aminoacizi, dintre care lisina se află în cea mai mare concentrație (2,16 mg/cm³), urmată de acidul aspartic (1,67 mg/cm³), acidul glutamic (1,5 mg/cm³), alanina (0,98 mg/cm³), glicina (0,85 mg/cm³), valina și prolina (0,61 mg/cm³), leucina (0,47 mg/cm³), toți ceilalți aminoacizi fiind în concentrații mai mici de 0,2 mg/cm³.

Această distribuție cantitativă a aminoacizilor în probă a orientat cercetarea spre stabilirea condițiilor de lucru care să permită separarea amestecului inițial în trei fracțiuni care să conțină: una numai aminoacizi bazici (din care să se separe apoi lisina), alta numai aminoacizii acizi și o a 3-a care să cuprindă aminoacizii neutri.

1. Rezultatele încercărilor de laborator privind separarea aminoacizilor bazei din soluția de hidrolizat proteic

1.1. Folosirea ca eluenți a unor soluții tampon pe bază de citrat și de fosfat

În vederea stabilirii condițiilor optime de recuperare a aminoacizilor bazei din soluția de hidrolizat proteic s-a aplicat, în condițiile concrete de laborator, o metodă de schimb cationic descrisă în literatură [31].

Etapele de lucru și rezultatele obținute sînt prezentate schematic în fig. 1. S-a constatat că în condițiile indicate de metodă [31], nu s-a realizat reținerea nici unui aminoacid din soluția de hidrolizat proteic în cationit, cantitatea introdusă fiind regăsită în efluentul colectat la trecerea probei prin coloană.

Pentru verificarea acestei concluzii, după spălarea rășinii cu apă distilată s-a trecut prin coloană soluție de NH₃ 2M, care este un eluent tipic pentru aminoacizi [10]; s-a constatat absența aminoacizilor în efluent.

În finalul acestui experiment, după spălarea coloanei cu apă distilată, s-a trecut prin rășină soluție de HCl 7% [30]. S-au colectat două fracțiuni efluent de câte 50 cm³ care au prezentat reacție negativă cu ninhidrina și a căror analiză spectrografică a indicat un conținut ridicat de sodiu și redus de calciu.

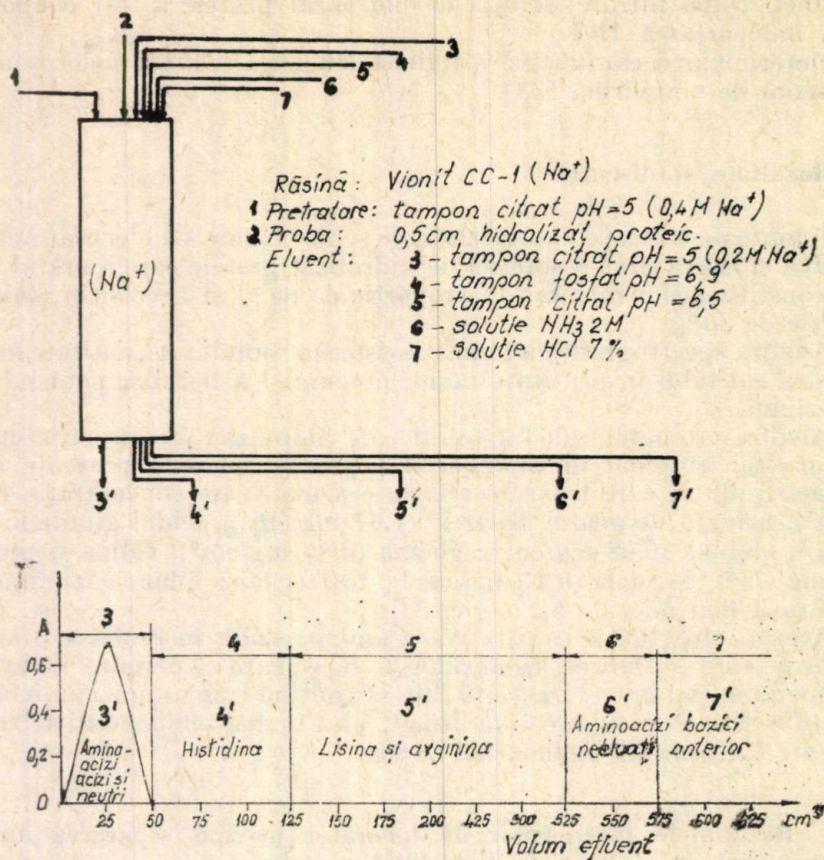


Fig. 1 — Reprezentarea schematică a condițiilor de lucru și a rezultatelor obținute prin aplicarea metodei [31] la o probă de hidrolizat proteic

1.2. Folosirea ca eluent a unei soluții tampon acid acetic — acetat de sodiu de pH = 4,8.

Rășina schimbătoare de cationi Vionit CC-1 (Na^+) a fost pretratată cu soluție tampon acid acetic — acetat de pH = 4,8.

S-au introdus în coloană $0,5 \text{ cm}^3$ soluție de hidrolizat proteic și s-a făcut eluarea cu soluție tampon acetat de pH = 4,8. În cazul primei fracțiuni de 25 cm^3 efluent reacția cu ninhidrina a fost pozitivă ($A = 0,69$), în timp ce următoarele fracțiuni nu au mai conținut aminoacizi.

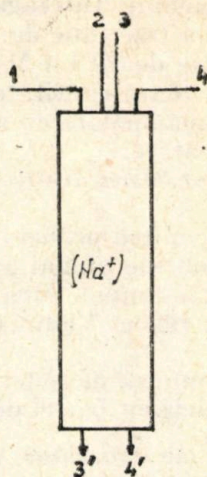
După spălarea coloanei cu apă, s-a încercat eluarea aminoacizilor cu soluție de NH_3 2M. În toate fracțiunile efluent s-a obținut probă negativă cu ninhidrina.

Experimentul efectuat și rezultatele obținute sînt reprezentate schematic în fig. 2.

Deci, nici în aceste condiții de lucru nu s-a putut realiza separarea aminoacizilor bazici de ceilalți aminoacizi din soluția de hidrolizat proteic.

Analiza cromatografică a primei fracțiuni de efluent, care trebuia să conțină numai aminoacizii acizi și neutri, a arătat prezența tuturor aminoacizilor din hidrolizatul proteic, confirmând astfel concluziile experimentului de schimb ionic.

Rezultatele obținute în urma efectuării experiențelor de schimb cationic au condus la concluzia că răspunzătoare de comportarea anormală a aminoacizilor bazei este încărcătura cationică minerală foarte mare a soluției de hidrolizat proteic. Cationii anorganici interferă în procesul de schimb ionic, atât datorită afinității mai mari a rășinii pentru ei, decît pentru aminoacizii bazei, cît și datorită formării unor complexe anionici cu aminoacizii, care sînt excluși de cationit.



Rășină : Vionit CC-1 (Na)
 1 Pretratare : tampon acid acetic-acetat, pH = 4,8
 2 Proba 0,5 cm³ hidrolizat proteic
 Eluent 4 - tampon acid acetic-acetat pH = 4,8
 5 - NH₃ 2M

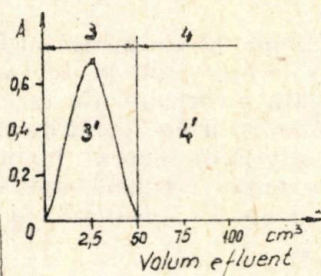


Fig. 2— Reprezentarea schematică a condițiilor de lucru și a rezultatelor privind comportarea la schimb cationic a aminoacizilor din hidrolizatul proteic în prezență de soluție tampon de pH = 4,8

1.3. Folosirea rășinilor schimbătoare de cationi pentru demineralizarea soluției de hidrolizat proteic

Pentru a putea controla comportarea aminoacizilor la schimb cationic, prin modificarea pH-ului, în scopul separării lor din soluția de hidrolizat proteic, este necesar să se îndepărteze cationii metalici, adică să se lucreze cu soluții demineralizate.

În acest scop s-a folosit o coloană umplută cu 20 cm³ rășină schimbătoare de cationi Vionit CC-1 în forma ionică H⁺.

S-a introdus în coloană 0,5 cm³ soluție de hidrolizat proteic și s-a spălat rășina cu apă distilată. Soluția efluent a prezentat reacție negativă față de ninhidrină, confirmând astfel reținerea cantitativă a tuturor aminoacizilor în cationit (conform reacției (I)).

Prin această operație s-a realizat concentrarea aminoacizilor în rășină și separarea lor de toți ceilalți constituenți anionici și neutri.

Aminoacizii au fost eluați selectiv din rășină cu o soluție de NH₃ 2M, condiție în care cationii anorganici rămîn în continuare fixați în cationit. Soluția efluent colectată în fracțiuni de cîte 50 cm³ a fost evaporată pînă

la îndepărtarea totală a amoniacului. Întreaga cantitate de aminoacizi din probă a fost regăsită în prima fracțiune de efluent.

Trecînd prin coloană soluție de HCl 4 M se realizează regenerarea rășinii și se colectează în efluent toată cantitatea de cationi metalici din proba de hidrolizat proteic. După spălare cu apă distilată rășina poate fi refolosită în noi cicluri de separare.

1.4. Separarea aminoacizilor bazici dintr-o probă de hidrolizat proteic demineralizat

Soluția obținută după evaporarea primei fracțiuni efluent din experimentul anterior (1.3) și care conține numai aminoacizi, a fost trecută cantitativ, cu ajutorul unei soluții tampon citrat de pH = 6,7 și conținut 0,2M în sodiu, într-o coloană cu rășină Vionit CC-1 (Na^+) pretratată cu aceeași soluție tampon.

S-a lucrat în continuare conform metodei [31]. Rezultatele au arătat separarea completă a aminoacizilor bazici de cei acizi și neutri.

2. Rezultatele încercărilor de laborator privind folosirea rășinilor schimbătoare de anioni pentru separarea aminoacizilor acizi din soluția de hidrolizat proteic

Experiențele de schimb anionic au arătat fixarea integrală a tuturor aminoacizilor din proba de hidrolizat proteic în rășină schimbătoare de anioni Vionit AS-14 aflată în oricare din formele ionice: HO^- , Cl^- și CH_3COO^- , precum și eluarea lor cu acetat de amoniu 2M.

Pentru a crea în soluția de separat, înainte de contactul cu rășina, condiții care să asigure numai reținerea aminoacizilor acizi în anionit, s-a procedat în modul prezentat schematic în fig. 3.

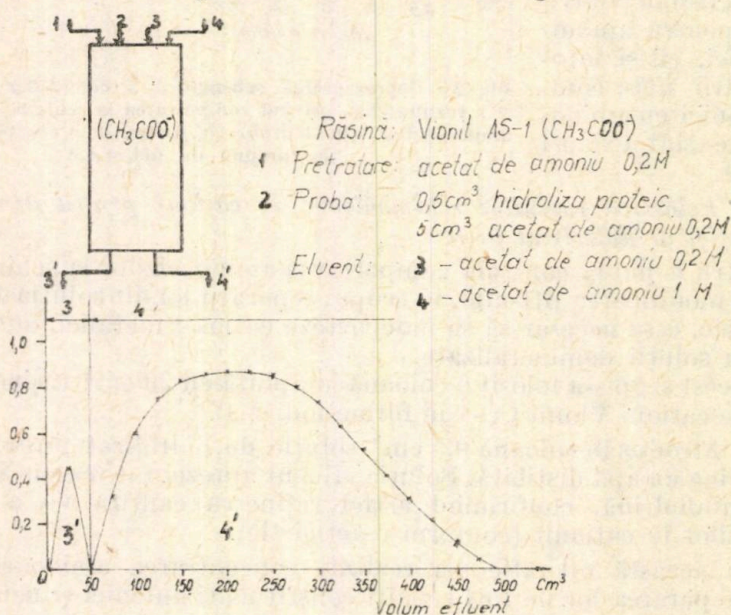


Fig. 3 — Reprezentarea schematică a condițiilor de lucru și a rezultatelor privind comportarea la schimb anionic a aminoacizilor din hidrolizatul proteic

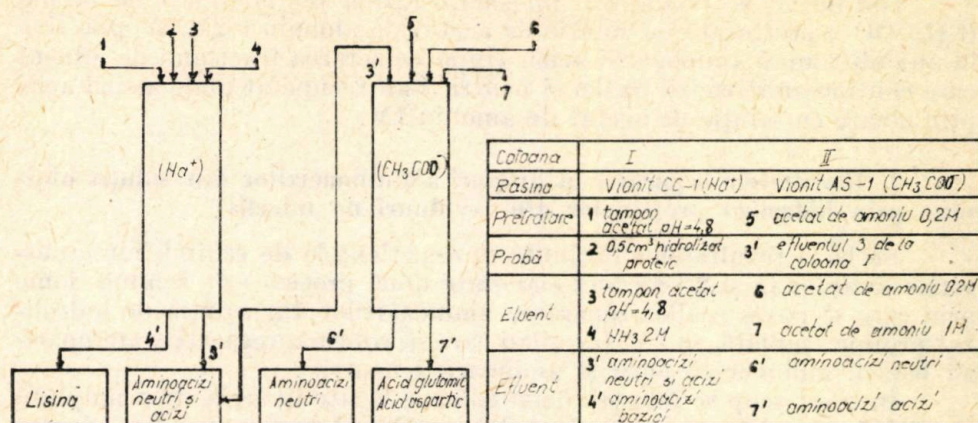


Fig. 4 — Reprezentarea schematică a condițiilor de lucru pentru separarea în grupuri a aminoacizilor din hidrolizatul proteic folosind cupluri de coloane: cationit — anionit

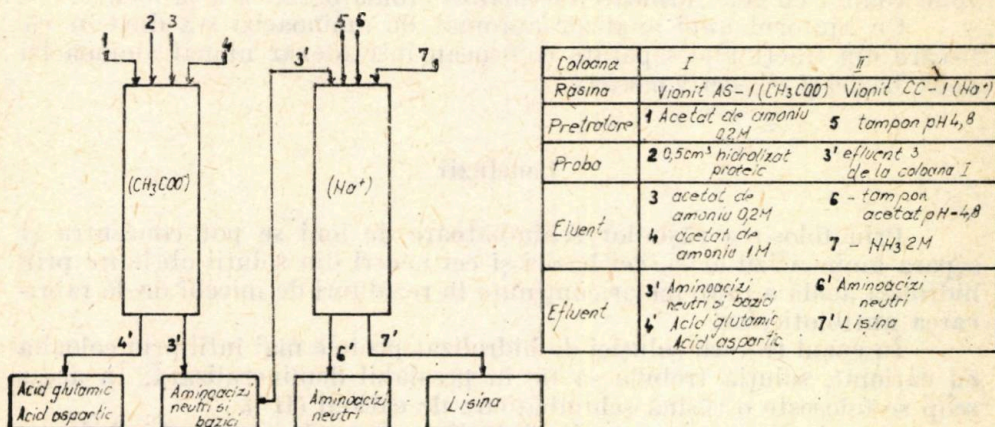


Fig. 5 — Reprezentarea schematică a condițiilor de lucru pentru separarea în grupuri a aminoacizilor din hidrolizatul proteic folosind cupluri de coloane: anionit — cationit

Tabelul 1

Rezultatele separării în grupuri a aminoacizilor dintr-o probă de hidrolizat proteic

Volum soluție de hidrolizat proteic cm ³	Cantitatea totală de aminoacizi în probă mg	Cantități de aminoacizi în fracțiunile separate			Tehnica de lucru folosită conform
		Aminoacizi bazici mg	Aminoacizi neutri mg	Aminoacizi acizi mg	
0,5	4,52	1,28	1,65	1,52	Fig.4
0,5	4,52	1,36	1,78	1,60	Fig.5
1,0	9,50	2,55	3,36	3,20	Fig.4
1,0	9,50	2,60	3,42	3,22	Fig.5
5,0	47,50	13,58	17,50	15,75	Fig.4
5,0	47,50	13,66	17,48	15,80	Fig.5

Din fig. 3 se vede că folosind o rășină schimbătoare de anioni (CH_3COO^-) pretratată cu soluție de acetat de amoniu 0,2M, se pot fixa în anionit numai aminoacizii acizi. După colectarea fracțiunii de efluent care conține aminoacizii bazici și neutri, s-au recuperat aminoacizii acizi prin eluare cu soluție de acetat de amoniu 1M.

3. Rezultatele separării în grupuri a aminoacizilor din soluții obținute prin hidroliza proteinelor din reziduuri de micelii

Pe baza rezultatelor obținute în experiențele de schimb ionic descrise anterior (1 și 2.) au fost elaborate două procedee de schimb ionic prin care se poate realiza separarea aminoacizilor din soluția de hidrolizat proteic studiată, în trei fracțiuni care să conțină, respectiv, aminoacizii bazici, aminoacizii acizi și aminoacizii neutri.

În acest scop se folosesc două coloane legate în serie, una umplută cu rășină schimbătoare de cationi slab acidă în forma ionică Na^+ și cealaltă cu rășină schimbătoare de anioni slab bazică în forma ionică CH_3COO^- (fig. 4). Ordinea coloanelor poate fi și inversă (fig. 5).

Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 1, au arătat o bună concordanță cu cele furnizate de analiza cromatografică a probei.

Cu ajutorul unui analizor automat de aminoacizi s-a dovedit că fiecare din fracțiunile separate conțineau într-adevăr numai aminoacizi acizi, bazici și respectiv neutri.

Concluzii

Prin folosirea rășinilor schimbătoare de ioni se pot concentra și separa aminoacizii acizi, cei bazici și cei neutri din soluții obținute prin hidroliza acidă a proteinelor conținute în reziduuri de micelii de la fabricarea antibioticelor.

În cazul trecerii soluției de hidrolizat proteic mai întâi prin coloana cu cationit, soluția trebuie să fie în prealabil demineralizată. În acest scop se folosește o rășină schimbătoare de cationi (H^+).

Introducerea etapei de demineralizare a probei prin schimb ionic, are ca rezultat obținerea unei soluții de aminoacizi cu concentrație mai mare, lipsită de ceilalți constituenți ionici și neutri și permite folosirea mai eficientă a coloanelor cu rășini în fazele următoare de separare.

Metodele de schimb ionic sînt simple, necesită un consum redus de reactivi uzuali și pot fi folosite la peste o sută de cicluri de separare, fiind ușor regenerabile.

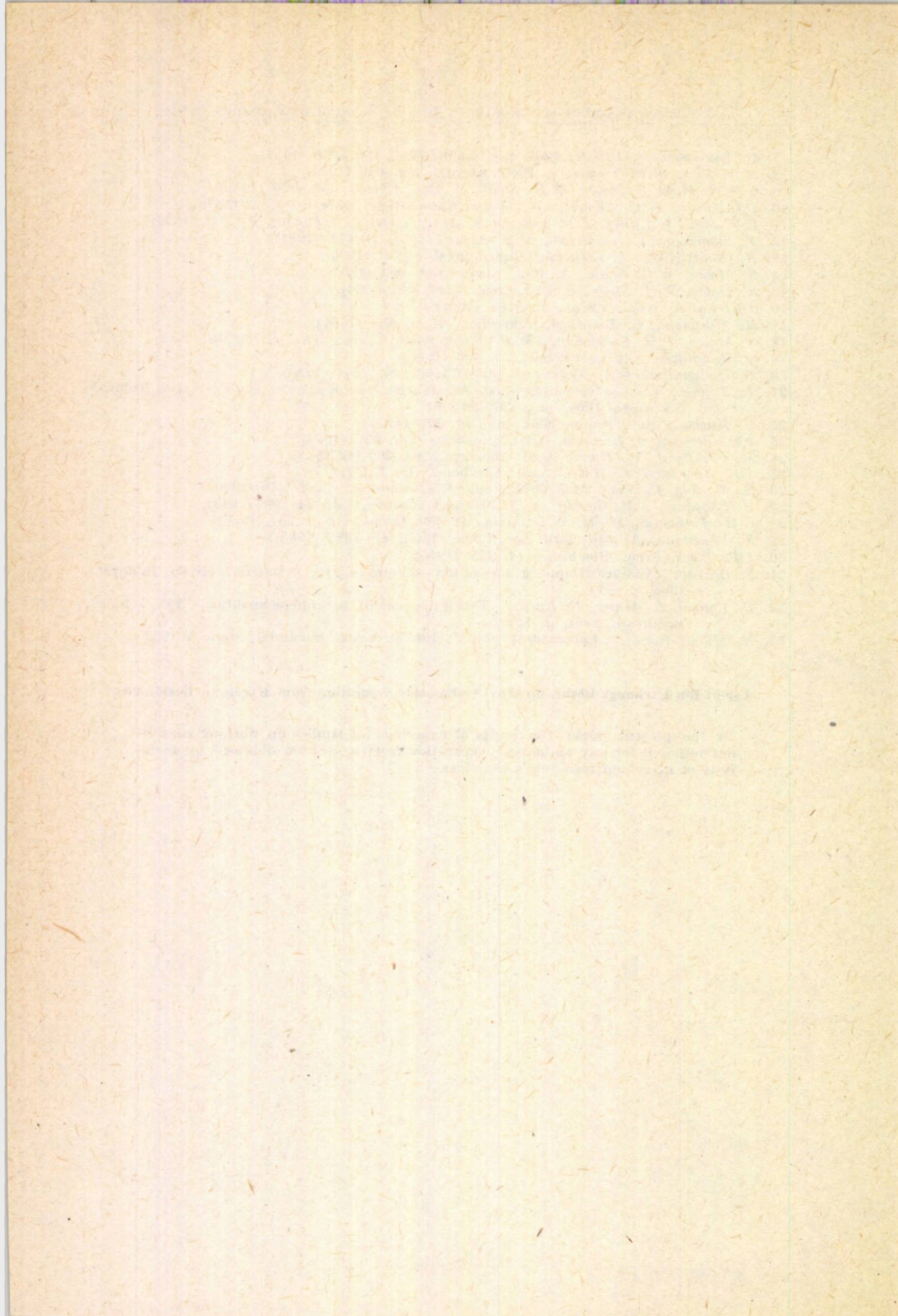
BIBLIOGRAFIE

1. S. M. Patrige, *Biochem. J.*, **45**, 459 (1949).
2. S. M. Patrige, R. Westall, *Biochem. J.*, **44**, 418 (1949).
3. S. M. Patrige, R. C. Prisneley, K. W. Pepper, *Biochem. J.*, **46**, 161 (1950).
4. S. M. Patrige, R. C. Prisneley, *Biochem. J.*, **48**, 313 (1951).
5. S. M. Patrige, R. C. Prisneley, *Biochem. J.*, **49**, 153 (1951).
6. R. J. Block, D. Bolling, *Arch. Biochem.*, **25**, 350 (1950).

7. P. Boulanger, G. Biserte, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **33**, 1930 (1954).
8. K.A. Piez, E.B. Tooper, *J. Biol. Chem.*, **194**, 669 (1952).
9. C.H.W. Hirs, S. Moore, W.H. Stein, *J. Biol. Chem.*, **195**, 660 (1952).
10. D.C. Olson, G.J. Schmidt, W. Slavin, *Chromatogr. Newsl.*, **7**, 22 (1979).
11. D.J. Smit, J. Ciliers, J.P. Ireland, S. Afr., *J. Dairy Technol.*, **11**, 43 (1979).
12. T. Sumino, T. Kashimoto, *Anal. Abstr.*, **40**, 6 D 174 (1981).
13. R. Camerlynck, A. Catiwne, *Spectra 2000*, **8**, 75 (1980).
14. S. Moore, W.H. Stein, *J. Biol. Chem.*, **192**, 663 (1951).
15. S. Moore, W.H. Stein, *J. Biol. Chem.*, **211**, 893 (1954).
16. J.E. Eastoe, *Anal. Chem.*, **8**, 5183 (1961).
17. H. Stegemann, G. Bernhard, *Mikrochim. Acta*, 555 (1961).
18. S. Moore, D.H. Spackman, W.H. Stein, *Anal. Chem.*, **30**, 1185 (1958).
19. G. Braunitzer, *Angew. Chemie*, **72**, 485 (1960).
20. P.B. Hamilton, G.A. Anderson, *Anal. Chem.*, **31**, 1504 (1959).
21. T. Tănase, „Tehnica cromatografică. Aminoacizi, proteine, acizi nucleici”, Ed. Tehnică, București, 1967, pag. 36–66; 81.
22. E. Kucharz, *Rev. Roum. Biochem.*, **16**, 295 (1979).
23. J.P. Vergnes, I. Freeman, *Anal. Biochem.*, **99**, 427 (1979).
24. M. Friedman, W. Hama, *Anal. Biochem.*, **99**, 293 (1979).
25. J.R. Cronin, P.E. Hare, *Anal. Biochem.*, **81**, 151 (1977).
26. K. W. Joy, C. Shay, M.J. McLimout, *J. Chromatog.*, **194**, 76 (1980).
27. R. Consden, A.H. Gordon, A. J. Martin, *Biochem. J.*, **44**, 548 (1949).
28. H.H. Tallan, S. Moore, W.H. Stein, *J. Biol. Chem.*, **219**, 257 (1956).
29. E. Vigouroux, A. Jast, *Bull. Soc. Chem. Biol.*, **47**, 1053 (1965).
30. J.P. Block, *Arch. Biochem.*, **11**, 235 (1946).
31. J. Inczedy, „Analytical applications of ion exchangers”, Ed. Akademiai Kiado, Budapest, 1966, p. 309.
32. E. Banyai, L. Mazar, E. Kocsis, „Tabele de calcul în chimia analitică”, Ed. Tehnică, București, 1961, p. 111.
33. N. Mitrică-Kondi, „Laboratorul clinic”, Ed. Medicală, București, 1981, p. 232.

Use of Ion Exchange Resins for Any Aminoacids Separation from Mycelium Residuums

In the present paper the results of experimental studies on working conditions required for any aminoacids separation from a solution obtained by hydrolysis of mycelium residuum's proteines.



UTILIZAREA COMPLECȘILOR LIGAND MICȘTI LA DETERMINAREA SPECTROMETRICĂ A ZINCULUI

V. DUMITRESCU, NINA DUMITRESCU*

Zincul reacționează cu reactivul 1-fenil-3-metil-5-oxo-pirazol-(4-azo-1')-2'-bensulfonic în prezența 2,2'-dipiridilului sau 1,10-fenantrolinei, formînd complecși ligand-micști. Acești complecși sînt extrași în cloroform. S-au studiat spectrometric caracteristicile complecșilor, au fost determinați coeficienții molari de absorbție și domeniul optim de concentrație în care se verifică legea Lambert-Beer.

Mărirea sensibilității în spectrometria moleculară de absorbție se poate realiza prin folosirea unor reactivi organici cu masă moleculară mare, prin utilizarea unor reacții care să permită extracția complexului format, sau prin trecerea de la sistem binar metal-reactiv la sisteme cu trei sau mai mulți componenți.

Compuși complecși formați dintr-un ion central și doi sau mai mulți liganzi sînt numiți complecși ligand micști sau complecși ternari. Introducerea în sistemul binar metal-ligand a celui de al doilea ligand, schimbă structura electronică a ionului central și simetria moleculei complexului, schimbîndu-se totodată și însușirile fizice și chimice ale complexului.

Determinarea unor cantități mici de zinc în diferite produse, necesită cercetarea și dezvoltarea unor metode sensibile. S-a acordat o atenție deosebită, elaborării unor metode spectrometrice în sistem complecși ligand-micști ai zincului, fiind cunoscut faptul că în comparație cu alte elemente, pentru zinc există mai puține metode spectrometrice de determinare cu sensibilități mari.

Sistemele ligand-micști folosite la determinarea zincului sînt în general formate din compuși de asociere extractibili în cloroform sau alți solvenți organici [1—5].

În studii anterioare s-a determinat zincul în sistem ternar, utilizînd ca liganzi 1,10-fenantrolina, 2,2'-dipiridilul, acidul pierlonic și reactivi xantenici [6—8].

În această lucrare s-au folosit ca liganzi 2,2'-dipiridilul, 1,10-fenantrolina și un derivat azoic al fenil metil pirazolonei (1-fenil-3metil-5-oxo-pirazol-(4-azo-1')-2'-bensulfonic)-Reactivul R_1 .

I. Studiul spectrometric al reacției zincului în sistemului Zn^{2+} -2,2'-dipiridil- R_1

Reactivul R_1 a fost sintetizat din reactivii: 1-fenil-3-metil-pirazolonă și acidul ortanilic, prin diazotare. Reactivul a fost purificat prin spălări repetate cu apă distilată. Reactivul este solubil în apă caldă și în alcool metilic sau etilic.

Determinările spectrometrice au fost efectuate la următoarele aparate: spectrofotometru Specord UV-Vis-Carl Zeiss Jena, spectrofotometru Spekol-Carl Zeiss Jena. Măsurătorile de pH s-au efectuat la un pH-metru MV-84.

În determinări s-a folosit o soluție de acetat de zinc de puritate p.a. cu titru cunoscut. Titru soluției de zinc s-a verificat prin titrare comple-

* Șef lucrări dr.; Asist. dr., catedra Chimie analitică

xonometrică cu E.D.T.A. în prezența indicatorului Eriocrom Negru T. S-au folosit soluții apoase de reactiv de concentrație 10^{-3} – 10^{-4} M, soluții tampon acid acetic-acetat de sodiu sau fosfat biacid de potasiu-borax cu diferite valori de pH și soluție alcoolică de 2,2'-dipiridil de concentrație 1% și $5 \cdot 10^{-4}$ M. Extractantul folosit, cloroformul, s-a purificat prin distilare.

I.1. Influența pH-ului asupra formării complexului ligand-mixt Zn^{2+} –2,2'-dipiridil-reactiv R_I

În figura 1 este reprezentată influența pH-ului asupra absorbției optice a complexului ternar Zn^{2+} –2,2'-dipiridil- R_I . Pentru obținerea curbei din figura 1, în pîlnii de separare de 50 ml, s-au adăugat: 2 ml soluție acetat de zinc de concentrație 10^{-4} M, 0,50 ml soluție 2,2'-dipiridil de concentrație 1%, 4 ml soluție tampon de diverse pH-uri, 1 ml soluție reactiv R_I de concentrație $5 \cdot 10^{-4}$ M și 5 ml cloroform. S-a agitat un minut și s-a determinat absorbția față de probe martor. Determinările s-au făcut la lungimea de undă de 430 nm. Absorbția optică are valoarea maximă la pH = 8,00, drept pentru care s-a folosit o soluție tampon fosfat biacid de potasiu-borax, cu valoarea pH-ului egală cu 8,00.

I.2. Dependența absorbției optice de lungimea de undă

Pentru obținerea spectrului complexului ternar Zn^{2+} –2,2'-dipiridil- R_I , s-au pipetat într-o pîlnie de separare: 1 ml soluție acetat de zinc de concentrație 10^{-4} M, 0,50 ml soluție 2,2'-dipiridil de concentrație 1%, 4 ml soluție tampon cu pH=8,00, 1 ml soluție reactiv R_I de concentrație 10^{-3} M. Proba a fost adusă la un volum de 10 ml cu apă distilată și s-a făcut extracția în 5 ml cloroform. Pentru extracție s-a agitat pîlnia timp de 1 minut. Proba martor s-a preparat în mod analog, dar fără zinc.

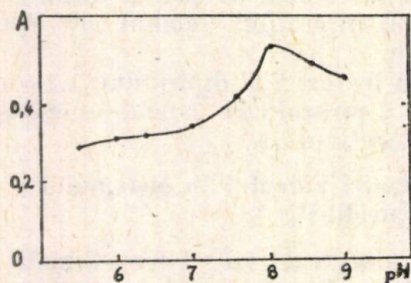


Fig. 1 — Influența pH-ului asupra absorbției optice a complexului ternar Zn^{2+} –2,2'-dipiridil- R_I

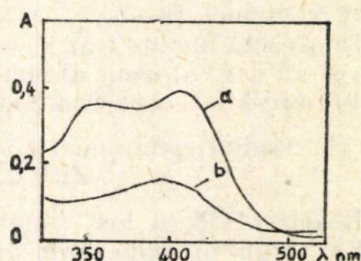


Fig. 2 — Dependența absorbției optice de lungimea de undă
a — Spectrul complexului ternar față de martor
b — Spectrul reactivului R_I în prezența 2,2'-dipiridilului, față de cloroform

În figura 2 sînt reprezentate spectrele de absorbție ale complexului ternar Zn^{2+} –2,2'-dipiridil- R_I față de o soluție martor (curba a) și a reactivului față de cloroform (curba b).

Din figură se observă existența a două maxime de absorbție la 410 nm și 350 nm. Maximul de la 410 nm este bine conturat. Această lungime de undă a fost folosită ulterior în determinări.

1.3. Variația absorbției optice în funcție de concentrația ionului zinc

Pentru verificarea legii Lambert-Beer determinările spectrometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 410 nm și pH = 8. Pentru trasarea curbei de etalonare s-au folosit cantități variabile de zinc, de concentrație 10^{-4} M, 4 ml soluție tampon cu pH = 8, 0,50 ml soluție 2,2'-dipiridil de concentrație 1%, 1 ml soluție de reactiv R_1 de concentrație 10^{-3} M și 5 ml cloroform.

Valorile absorbțiilor optice s-au citit față de soluții martor. Probele au fost agitate 1 minut și s-a determinat absorbanta după 5 minute. Absorbția optică variază proporțional în funcție de concentrația ionilor de zinc în intervalul 0,32–3,920 $\mu\text{g Zn}^{2+}/\text{ml}$.

Valoarea coeficientului molar de absorbție este $\epsilon_M^{410} = 19.000 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Pentru trasarea dreptei de etalonare $y = a + bx$ (unde y = absorbția; a = ordonata la origine; b = panta dreptei; x = concentrația elementului studiat) s-au introdus în calculator concentrațiile și valorile absorbanțelor corespunzătoare. Concentrațiile zincului s-au situat în domeniul în care s-a verificat legea Lambert-Beer. Calculatorul a fost programat pentru a determina următoarele valori: a ; b ; s_a ; s_b ; și r (unde s_a = abaterea standard pentru a ; s_b = abaterea standard pentru b ; r = coeficient de corelație). La lungimea de undă de 410 nm s-a obținut următoarea ecuație a dreptei pentru care legea Lambert-Beer s-a respectat:

$$y = 4,67 \cdot 10^{-4} + 0,2017 x \quad \text{și valorile}$$

$$s_a = 9,99 \cdot 10^{-3}; \quad s_b = 3,95 \cdot 10^{-3}; \quad r = 0,9992.$$

1.4. Determinarea compoziției sistemului ternar Zn^{2+} -2,2'-dipiridil-reactiv R_1

Compoziția complexului Zn^{2+} -2,2'-dipiridil-reactiv R_1 a fost determinată cu ajutorul seriilor izomolare ale lui Job, menținând constantă și în exces concentrația unuia dintre liganzi. S-a lucrat cu soluții izomolare de Zn^{2+} și reactiv R_1 de concentrație 10^{-4} M, soluție de 2,2'-dipiridil 1% și soluție tampon cu pH = 8.

Absorbțiile optice s-au citit la lungimea de undă de 430 nm. La volume variabile de zinc și reactiv R_1 s-au adăugat 0,50 ml soluție 2,2'-dipiridil de concentrație 1%, 4 ml soluție tampon și 5 ml cloroform. Probele s-au agitat timp de 1 minut și după separarea fazelor s-au citit absorbantele față de soluții martor. Raportul de combinare Zn^{2+} : reactiv R_1 este 1 : 1 așa cum se observă din figura 3.

Pentru determinarea raportului de combinare Zn^{2+} -2,2'-dipiridil s-au folosit soluții izomolare de concentrație 10^{-4} M și exces de reactiv R_1 de concentrație 10^{-3} M. La cantități variabile de zinc și 2,2'-dipiridil

s-a adăugat 1 ml soluție de reactiv R_I de concentrație $10^{-3}M$, 4 ml soluție tampon cu $pH = 8$ și 5 ml cloroform. Raportul de combinare $Zn^{2+} : 2,2'$ -dipiridil este 1 : 2 (fig. 4). Complexul ternar format este un compus de asociere cu formula :

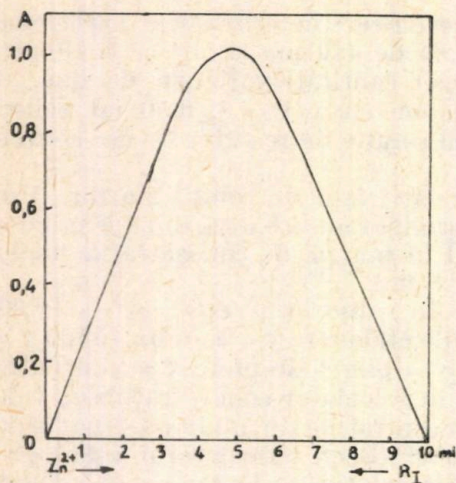
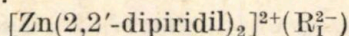


Fig. 3. — Metoda variațiilor continue a lui Job pentru soluții izomolare de zinc și reactiv R_I în exces de 2,2'-dipiridil

$C_{Zn^{2+}} = 10^{-4}M$; $C_{R_I} = 10^{-4}M$; $C_{L_I} = 1\%$

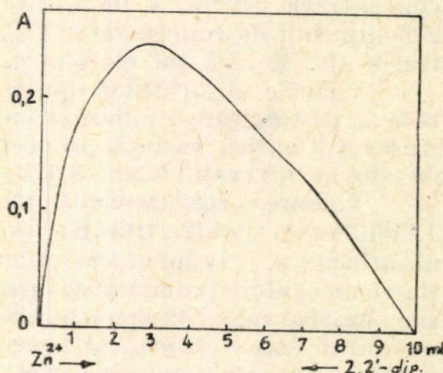


Fig. 4 — Metoda variațiilor continue a lui Job pentru soluții izomolare de Zn^{2+} și 2,2'-dipiridil, în exces de reactiv R_I

$C_{Zn^{2+}} = 10^{-4}M$; $C_{L_I} = 10^{-4}M$; $C_{R_I} = 10^{-3}M$

II. Studiul spectrometric al reacției zincului în sistem ternar Zn^{2+} -1,10-fenantrolină-reactiv R_I

Pentru determinările spectrometrice s-au folosit reactivii de la paragraful I, cu deosebirea că în locul ligandului 2,2'-dipiridil (L_I) s-a utilizat ligandul 1,10-fenantrolină (L_{II}), soluție parțial apoasă de concentrație $10^{-3}M$, $10^{-4}M$ și 1%. Pentru prepararea soluției de 1,10-fenantrolină s-au adăugat 30 ml alcool etilic la un volum de 100 ml soluție.

II.1. Influența pH -ului asupra formării complexului ternar Zn^{2+} -1,10-fenantrolină-reactiv R_I

În scopul studierii influenței pH -ului asupra formării complexului ternar s-au pipetat în pilnii de separare de 50 ml următoarele cantități de reactivi : 2 ml soluție de acetat de zinc de concentrație $10^{-4}M$, 0,50 ml soluție de 1,10-fenantrolină de concentrație 1%, 4 ml soluție tampon cu diferite pH -uri, 1 ml soluție de reactiv R_I de concentrație $5 \cdot 10^{-4}M$ și 5 ml cloroform. S-au agitat pilniile de separare timp de 1 minut și s-a determinat absorbția optică față de probe martor. Determinările s-a u făcut la lungimea de undă de 430 nm.

În figura 5 este reprezentată influența pH -ului asupra absorbției optice a complexului ternar Zn^{2+} - L_{II} - R_I .

Absorbția optică are valoarea constantă în intervalul de pH cuprins între 5,60–8,60. Pentru determinările ulterioare s-a folosit o soluție tampon fosfat biacid de potasiu-borax cu valoarea pH-ului = 7,60.

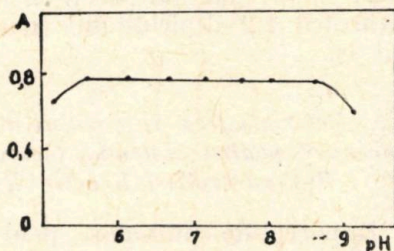


Fig. 5 — Influența pH-ului asupra absorbției optice a complexului ternar Zn^{2+} -1,10-fenantrolină- R_I

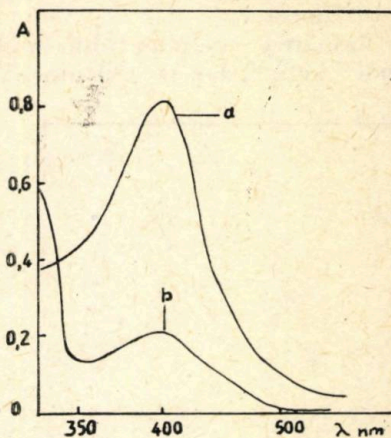


Fig. 6 — Variația absorbției optice funcție de lungimea de undă pentru complexul ternar Zn^{2+} -1,10-fenantrolină- R_I
a — Spectrul complexului ternar față de martor
b — Spectrul reactivului R_I în prezența 1,10-fenantrolinei, față de cloroform

II.2. Dependența absorbției optice de lungimea de undă

În figura 6 sînt reprezentate spectrele de absorbție ale complexului ternar Zn^{2+} -1,10-fenantrolină-respectiv R_I , față de soluția martor (curba a) și a reactivului față de cloroform (curba b). Din această figură se observă existența unui maxim de absorbție la lungimea de undă de 400 nm. Reactivul prezintă și el un maxim de absorbție la aceeași lungime de undă însă absorbanta corespunzătoare acestui maxim are o valoare de aproximativ 4 ori mai mică.

Pentru trasarea spectrului sistemului Zn^{2+} -1,10-fenantrolină-reactiv R_I , s-au pipetat într-o pilnie de separare următoarele soluții: 1 ml soluție acetat de zinc de concentrație 10^{-4} M, 0,50 ml soluție 1,10-fenantrolină de concentrație 1 %, 4 ml soluție tampon cu pH = 7,60, 1 ml soluție de reactiv R_I de concentrație 10^{-3} M. Proba a fost adusă la un volum de 10 ml cu apă distilată și s-a făcut extracția în 5 ml cloroform. Proba s-a agitat un minut. Martorul s-a preparat în mod asemănător, dar fără ionul zinc.

II.3. Variația absorbției optice în funcție de concentrația ionului zinc

Lucrind în condițiile fixate: lungimea de undă de 400 nm, soluție tampon cu pH = 7,60, 0,50 ml soluție 1,10-fenantrolină de concentrație 1 %, 1 ml soluție reactiv R_I de concentrație 10^{-3} M, 5 ml cloroform, timp

de agitare 1 minut, s-a constatat că absorbanta este direct proporțională cu concentrația zincului în domeniul 0,13—3,92 $\mu\text{g Zn}^{2+}/\text{ml}$.

Valorile absorbțiilor optice obținute la lungimea de undă de 400 nm, lucrându-se în cuve de 1 cm, pentru diferite concentrații de zinc sînt date în figura 7.

Valoarea coeficientului molar de absorbție este $\epsilon_M^{400} = 41.000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, iar la 430 nm $\epsilon_M^{430} = 22.000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

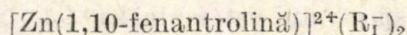
Folosind ca ligand 1,10-fenantrolina, metoda spectrometrică elaborată prezintă o sensibilitate de aproximativ 2,5 ori mai mare decît în cazul utilizării 2,2'-dipiridilului (paragraful I).

II.4. Determinarea raportului de combinare pentru sistemul ternar Zn^{2+} -1,10-fenantrolină-Reactiv R_I

Raportul de combinare pentru sistemul ternar studiat a fost determinat spectrometric folosind metoda seriilor izomolare a lui Job, menținând constant și în exces unul dintre liganzi. S-a lucrat cu soluții izomolare de zinc și reactiv R_I de concentrație 10^{-4}M și exces de 1,10-fenantrolină 1% și s-a găsit raportul de combinare $\text{Zn}^{2+} : R_I = 1 : 2$.

Apoi s-a lucrat cu soluții izomolare de zinc și 1,10-fenantrolină de concentrație 10^{-4}M și exces de reactiv R_I de concentrație 10^{-3}M și s-a găsit raportul de combinare Zn^{2+} -1,10-fenantrolină = 1 : 1.

Complexul ternar format este un compus de asociere cu formula :



II.5. Studiul interferențelor diferiților ioni

S-a studiat interferența ionilor Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} . S-a constatat că în determinări interferează ionii Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , ioni care formează cu 2,2'-dipiridilul și 1,10-fenantrolină combinații complexe. Ceilalți ioni nu interferează.

II.6. Date comparative pentru cele două sisteme studiate

Datele cele mai importante privind studiul sistemelor ternare ale zincului cu reactivul R_I în prezența liganzilor 2,2'-dipiridil sau 1,10-fenantrolină sînt trecute în tabelul 1.

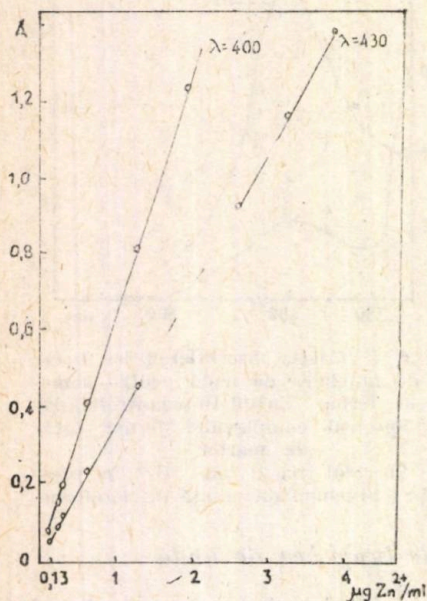


Fig. 7—Variația absorbției optice în funcție de concentrația ionului zinc în sistemul ternar Zn^{2+} -1,10-fenantrolină- R_I

Tabelul 1

Datele comparative pentru sistemele ternare studiate

sistem nr.	ligand L	pH	λ_{max} nm	domeniu de conc $\mu\text{gZn}^{2+}/\text{ml}$	$\epsilon_{\text{M}}^{\lambda_{\text{max}}}$	raport Zn:L:R
I	L	8,00	410	0,325—3,92	19.000	1:2:1
II	L	7,60	400	0,130—3,92	41.000	1:1:2

Din datele prezentate în tabelul 1 se desprind următoarele concluzii :

— Complexii liganzi-micști ai zincului cu reactivul R_I și liganzii L_I sau L_{II} se formează în mediu bazic.

— Lungimile de undă ale maximelor de absorbție în sistemele ternare I și II sînt apropiate, complexii formați au culoarea galbenă și absorb în domeniul ultra violet apropiat și vizibil.

— Legea Lambert-Beer este verificată în ambele sisteme într-un domeniu larg de concentrații.

— Făcînd o comparație între sistemele I și II se constată o sensibilitate mai mare în sistemul II, sistem în care s-a folosit 1,10-fenantroline ca cel de-al doilea ligand.

— Sistemul ternar II a fost utilizat cu bune rezultate la determinarea zincului din diferite aliaje.

BIBLIOGRAFIE

1. N.L. Sestidesiatnaia, O.G. Voronici, V.A. Molli, Zh. Anal. Khim., 32, 260, (1977).
2. N.L. Sestidesiatnaia, N.M. Miliava, O.G. Voronici, Zh. Anal. Khim., 34, 94, (1979).
3. K.P. Stoliarov, V.V. Firiulina, Zh. Anal. Khim., 33, 2102, (1978).
4. L.L. Kolomiief, I.V. Piatniikii, Zh. Anal. Khim., 35, 633, (1980).
5. S. Hoshi, S. Inone, M. Matsubara, Bunseki Kagaku, 34, 549, (1985).
6. Gr. Popa, N. Dumitrescu, Rev. Chim., 28, nr. 5, 486 (1977).
7. Gr. Popa, N. Dumitrescu, Rev. Chim., 29, nr. 4, 342, (1978).
8. N. Dumitrescu, V. Dumitrescu, Rev. Chim., 39, nr. 3, 262, (1988).

The Use of Mixed-Ligand Complexes for Spectrometric Determination of Zinc

Zinc react with 1-phenil-3 metyl-5-oxo-pirazol-(4-azo-1')-2'-benzansulfonic reagent in the presence of 2,2'-dipiridil or 1,10-phenanthroline to form mixed-ligand complexes. The complexes are extracted into chloroform. Characteristics of the complexes have been studied and their molar absorbtivities and optimum range of concentration have been determined.

ALAUN DE CROM (III) ȘI POTASIU OBTINUT PRIN VALORIFICAREA UNOR SOLUȚII REZIDUALE DIN INDUSTRIA ACIDULUI ACETIC

IOANA JITARU, AGNETA BÂTCĂ, CORNELIA GURAN,
MAGDALENA DINCULESCU, MARIANA BICHER*

În lucrare sînt prezentate rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea alaunului de crom (III) și potasiu prin valorificarea unor soluții reziduale din industria acidului acetic.

Puritatea alaunului obținut a fost verificată prin analiză chimică elementară, spectre electronice, spectre IR, spectre RES, spectre de raze X și analiză termică.

O rezervă de materii prime pentru producerea sărurilor de Cr(III) o reprezintă deșeurile cu un conținut ridicat de crom rezultate în procesele de sinteză organice unde compuşii Cr(VI) sînt utilizați ca oxidanți. Valorificarea acestor deșeuri nu este asigurată în toate cazurile.

Lucrarea prezintă rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea alaunului de crom(III) și potasiu prin utilizarea ca materie primă a unei soluții reziduale din industria acidului acetic.

Într-o lucrare anterioară [1] a fost descris un procedeu de valorificare a cromului din aceeași soluție reziduală sub forma sulfatului de crom (III) violet.

Așa cum se arată în nota amintită [1], pentru valorificarea integrală a cromului din soluțiile reziduale sub forma unor săruri de crom este necesară o etapă de separare a cromului ca oxid hidratat de crom, acesta din urmă reprezentînd materia primă pentru obținerea sulfatului violet, a sării Reinecke, a acetatului de Cr(III) violet, etc.

În lucrarea de față este indicată o metodă de sinteză a alaunului de crom (III) și potasiu pornind de la sulfatul de crom (III) violet obținut la rîndul lui, dintr-o soluție reziduală crom-acetică, conform lucrării [1]

Alaunul de crom și potasiu, numit pe scurt alaunul de crom, este cel mai vechi compus de crom (III) care a căpătat importanță industrială. Din acest motiv, alaunul de crom a făcut obiectul multor cercetări fundamentale și tehnologice.

După 1960, cercetări fizico-chimice moderne : determinări de conductibilitate electrică moleculară, analiză spectrală (în vizibil și IR pe pulberi cristaline sau în soluție), separări cromatografice, analiză termică diferențială au stabilit pentru alaunul de crom, formularea $K[Cr(SO_4)_2(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$ (vezi tabel 1.).

Conform datelor de literatură, alaunul de crom se poate obține :

- prin reducerea dicromatului de potasiu cu diferite substanțe anorganice sau organice (SO_2 , alcool etilic, formol, amidon) [9, 12];
- din sulfat de crom (III) violet și sulfat de potasiu [9, 13];
- folosind alte materii prime (ferocrom [14—16], deșeuri din industria chimică organică) [9].

* Șef lucrări dr. ing. ; Conf. dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing., catedra Chimie anorganică

Tabelul 1

Determinări fizico-chimice pentru stabilirea structurii alaunului în crom

Nr. crt.	Metoda	Concluziile metodei Lucrare bibliografică	Formula obținută
1.	Conductometrică	electrolit binar în apă [3]	$K[Cr(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$
	Electroforeză (migrarea ionilor)	$[Cr(SO_4)_2]$ — anod K^+ — catod [2]	$K[Cr(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$
2.	Precipitare cu $BaCl_2$; Spectre vizibil Măsurători de presiune de vapori	precipită întreaga cantitate de SO_4^{2-} stereochemie Oh [4], [5].	$K[Cr(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$
3.	Termogravimetrică	$20-90^\circ C \xrightarrow{\text{pierde}} 6 H_2O$ $120-200^\circ C \xrightarrow{\text{pierde}} 4H_2O$ [6] $200-400^\circ C \xrightarrow{\text{pierde}} 2H_2O$ [7]	$K[Cr(SO_4)_2(H_2O)_4(H_2O)_6] \cdot 6 H_2O$
4.	Analiza spectrală în IR	— H_2O de cristalizare benzi caract. SO_4^{2-} legat de H_2O în sfera internă a combinației complexe [8]	$\{K[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)_2]\} \cdot 6 H_2O$

Prelucrarea reziduurilor cu un conținut variabil de Cr(III) pune multe probleme în sensul găsirii metodei celei mai rentabile și economice de valorificare a cromului.

În literatură sînt prezentate mai multe procedee de valorificare prin :

- calcinarea oxidului de crom hidratat izolat inițial din soluțiile reziduale cu var, MgO sau alcalii pînă la cromatul respectiv ;

- oxidarea la temperatură înaltă, sub presiune a Cr(III), din soluții reziduale, cu oxigen pînă la cromati ;

- procedee electrolitice, în care, la anod se formează acid cromic.

Toate aceste procedee sînt energo-intensive și urmăresc oxidarea Cr(III) la Cr(VI), etapă care, în cazul obținerii alaunului de Cr(III), nu ar fi neapărat necesară.

În lucrarea de față este propus un procedeu mai puțin energointensiv de obținere a alaunului de crom, procedeu care păstrează starea de oxidare III a cromului existentă în reziduurile acetice.

Procedeul cuprinde următoarele etape :

- obținerea oxidului de crom hidratat din soluția reziduală crom acetică ;

- obținerea sulfatului de crom (III) violet ;

- obținerea alaunului de crom și potasiu din sulfat de crom (III) violet și sulfat de potasiu.

În soluție, alaunul de crom (III) și potasiu se prezintă sub două forme, una violet și cealaltă verde, aflate în echilibru hidrolitic. Acest echilibru poate fi deplasat funcție de temperatură, concentrație, timp de reacție, prezența sau absența unor acizi organici (de exemplu, acidul

acetic deplasează echilibrul spre forma verde). Din acest motiv, în procesul propus de noi de valorificare a reziduurilor crom-acetice sub forma alaunului de crom (III) este absolut necesară îndepărtarea de la început a acidului acetic liber. Acidul acetic a fost eliminat din sistem prin distilare [1].

Etapa de obținere a oxidului de crom hidratat din soluția reziduală crom-acetică și de obținere a sulfatului de crom (III) violet a fost descrisă în lucrarea [1].

În lucrarea de față sînt descrise rezultatele cercetărilor care au urmărit etapa de obținere a alaunului de crom (III) și potasiu din sulfatul de Cr(III) violet și sulfat de potasiu.

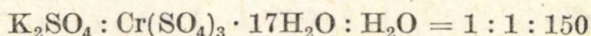
Rezultate și discuții

Din datele referitoare la proprietățile și stabilitatea sulfatului de Cr(III) violet și cele despre echilibrul hidrolitic dintre forma verde și cea violet a alaunului se pot trage concluzii cu privire la condițiile optime de cristalizare a alaunului din soluție. Acest proces este favorizat de menținerea soluțiilor sub agitare puternică timp de 1 oră, la temperatura de $35 \pm 2^\circ\text{C}$ în mediu de acid sulfuric, după care soluțiile sînt lăsate să cristalizeze la temperatura camerei, în aer.

Cunoscînd solubilitatea celor doi sulfați la 30°C

$$(S_{\text{K}_2\text{SO}_4}^{30^\circ} = 12,97 \text{ g/100 g apă și } S_{\text{sulfat de Cr(III) violet}}^{30^\circ} = 51,32 \text{ g/100 g apă})$$

s-a determinat apa necesară solubilizării sulfaților și raportul molar minim între reactanți în sinteza alaunului :



S-a urmărit influența următorilor parametri :

- raportul molar al reactanților (sulfat de crom (III) : sulfat de potasiu : apă) ;
- temperatura de reacție ;
- timpul de reacție,

asupra randamentului reacției de obținere a alaunului de Cr(III) și potasiu.

Pentru a determina influența raportului molar-sulfat de Cr(III) violet : sulfat de potasiu : apă-asupra randamentului reacției de obținere a alaunului de Cr(III) și potasiu s-au efectuat o serie de determinări pornind de la 10 g sulfat violet. Cantitățile calculate de sulfați în rapoartele molare cercetate, se introduc în vasul de reacție împreună cu apa necesară și o cantitate mică de H_2SO_4 diluat. Se agită puternic soluția la $35 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 1 oră. După aceea soluția se deversează într-un cristalizor și se lasă să cristalizeze. Cristalele obținute se filtrează, se spală cu apă rece și se usucă în etuvă la 40°C , timp de 3 ore.

Rapoartele molare în care au fost amestecați reactanții (sulfat de Cr(III), sulfat de potasiu și apă) și randamentele de reacție corespunzătoare obținute, sînt prezentate în tabelele 2a, 2b, 2c și figurile 1a, 1b și 1c.

Se observă că raportul molar cel mai indicat este 1:1,25:150, iar timpul de reacție optim 5 zile.

Tabelul 2

Randamentul reacției de obținere a alaunului la rapoarte molare diferite între reactanți

a. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17 \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 150$

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{K}_2\text{SO}_4$		1 : 1	1 : 1,25	1 : 1,5	1 : 1,75	1 : 2
g. alaun η %	24 ore	2,8407 19,7	2,9273 20,3	2,8561 19,8	2,6677 18,5	2,3360 16,2
	5 zile	7,0280 49,1	7,9886* 55,4	7,2186 50,09	6,9648 48,3	6,3015 43,7
	14 zile	7,2532 50,3	8,0031 55,5	7,2676 50,4	7,0326 48,7	6,3736 44,2

b. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 250$

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{K}_2\text{SO}_4$		1 : 1	1 : 1,25	1 : 1,5	1 : 1,75	1 : 2
g. alaun η %	24 ore	1,0945 7,1	1,3987 3,7	1,4131 9,8	1,4896 10,4	1,4852 10,3
	5 zile	1,5285 10,6	1,6160 11,2	1,7592 12,2	1,9755 13,7	2,090 14,5
	14 zile	3,2156 22,3	3,6770 25,5	3,8645 26,8	4,253 29,5	4,3836* 30,4

c. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 500$

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{K}_2\text{SO}_4$		1 : 1	1 : 1,25	1 : 1,5	1 : 1,75	1 : 2
g. alaun η %	24 ore	0,7065 4,9	0,7210 5,0	0,7065 4,9	0,7354 5,1	0,7786 5,4
	5 zile	1,1680 8,1	1,1824 8,2	1,2257 8,5	1,2545 8,7	1,3699 9,50
	14 zil	1,6294 11,3	1,6727 11,5	1,7159 11,9	1,7592 12,2	2,0620* 14,3

Observație: În fiecare căsuță a tabelor este indicată cantitatea de alaun (m_p) și randamentul reacției pentru 10 g $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$

$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100\%; m_t \text{ se calculează conform relației } m_t = \frac{x \cdot M_{\text{alaun}}}{A_{\text{Crom}}}, \text{ unde } x = \text{cantitate}$$

$$\text{de crom care se obține din } 10\text{g } \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}; x = \frac{2A_{\text{Cr}} \cdot 10}{M_{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}}}$$

Metode de analiză și caracterizare structurală a alaunului de crom (III) obținut

Alaunul de Cr(III) și potasiu obținut a fost analizat chimic și caracterizat structural prin analiză spectrală (spectre electronice, spectre IR spectre RES, spectre de raze X) și analiză termică.

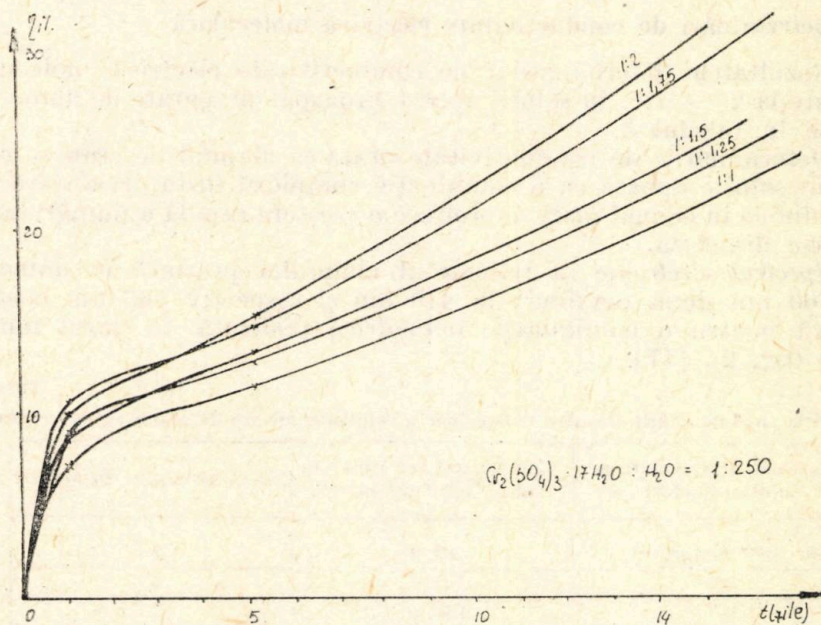
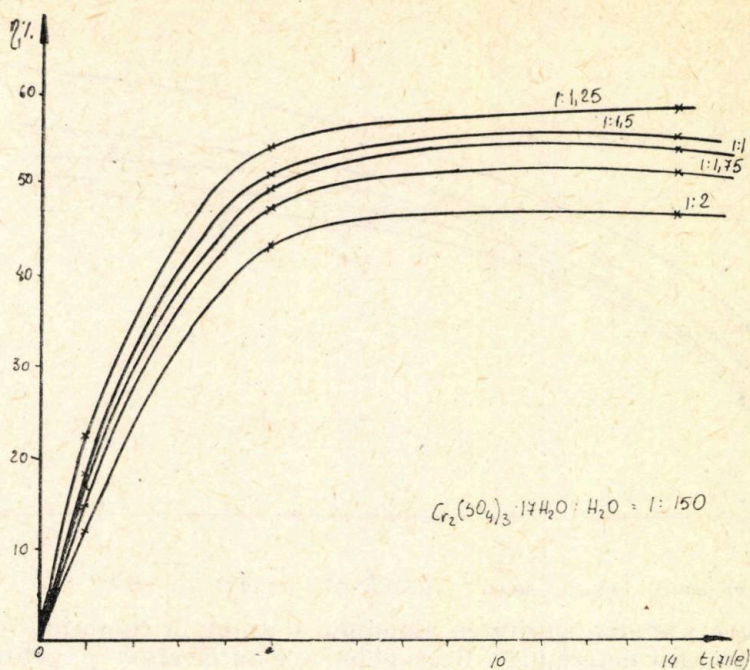
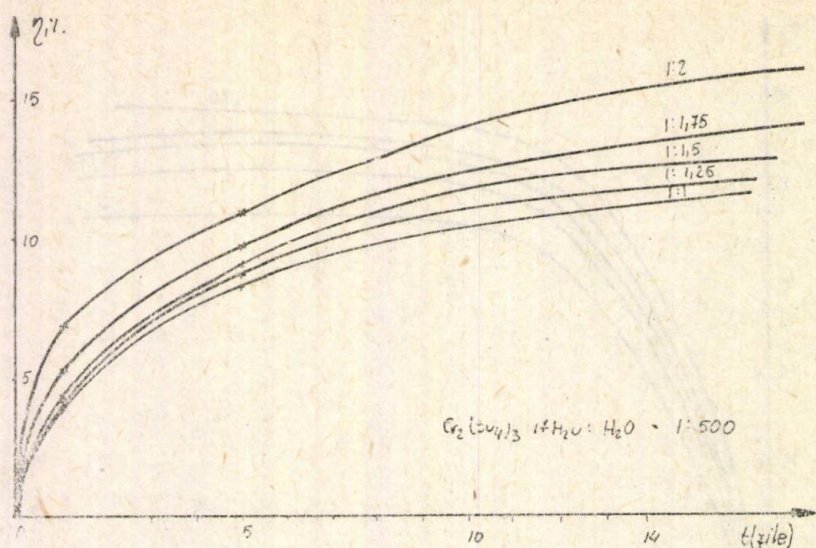


Fig.1 — Variația randamentului reacției de obținere a alaunului cu raportul molar $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{SO}_4$, în timp

a) pentru raportul molar $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 150$

b) pentru raportul molar $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 250$



c) pentru raportul molar $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 500$

Pentru a stabili puritatea alaunului obținut în condițiile indicate mai sus, aceleași determinări fizico-chimice s-au efectuat și pentru alaunul de potasiu Merck.

Determinări de conductivitate electrică moleculară

Rezultatele determinărilor de conductivitate electrică moleculară efectuate la $25 \pm 1^\circ\text{C}$, în soluții apoase proaspăt preparate de alaun sînt indicate în tabelul 3.

Determinările de conductivitate arată că alaunul de crom se comportă în soluție apoasă ca o combinație complexă instabilă deoarece la diluții din ce în ce mai mari se produce o creștere rapidă a numărului de ioni care disociază.

Spectrul electronic în reflexie al alaunului prezintă în domeniul 360–700 nm două maxime: la 410 nm și respectiv 565 nm ceea ce pledează pentru o configurație octaedrică realizată în jurul ionului Cr(III) (fig. 2), [17].

Tabelul 3

Variația conductivității electrice moleculare a soluțiilor apoase de alaun cu concentrația

Concentrația molară a soluției (mol/l)	Conductivitate electrică molară ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	Numărul ionilor în soluție
$25 \cdot 10^{-2}$ (saturată)	88,3	2
10^{-2}	92,5	2
10^{-3}	150,8	2
10^{-4}	220,2	3
10^{-5}	300,5	3
10^{-6}	387,4	4

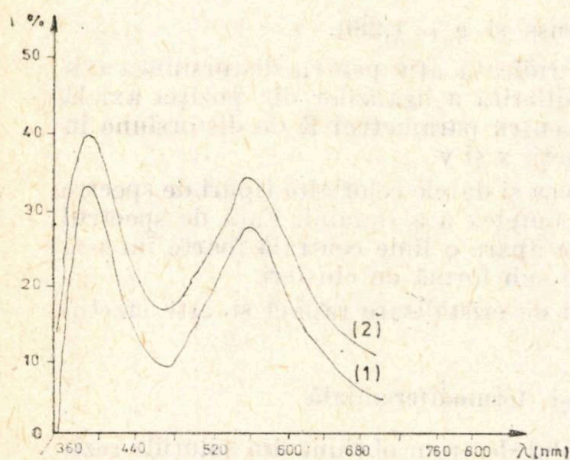


Fig. 2. Spectrele electronice în reflexie ale

1) alaunului Merck

2) alaunului obținut din soluții reziduale

Spectrul IR al alaunului obținut din soluția reziduală este similar cu acela al alaunului Merck fapt ce susține puritatea produsului obținut de noi. În tabelul 4 sînt prezentate frecvențele IR caracteristice din spectrul alaunului și atribuirile lor probabile. Spectrul IR susține structura de acvosulfat complex a alaunului de crom indicată și în literatura de specialitate [8].

Tabelul 4

Frecvențe IR caracteristice alaunului de crom (III) și potasiu

ν (cm^{-1})	Atribuiri probabile
620 (m,1)	$\left. \begin{array}{l} \nu\text{SO}_4(\nu_2) \\ \nu\text{SO}_4(\nu_1) \\ \nu\text{SO}_4(\nu_3) \end{array} \right\} \text{SO}_4^{2-} \text{ coordonat}$
910 (s,1)	
1110 (i,s)	
1610 (m,s)	$\delta \cdot \text{HOH}$ (apă cristalizare)
2430 (s,1)	$\left. \begin{array}{l} \nu \text{ as OH} \\ \nu \text{ s OH} \end{array} \right\} \text{apă de coordinație}$
2850 (m,1)	
3350 (i,1)	$\nu \text{ OH}$ (apă de cristalizare)

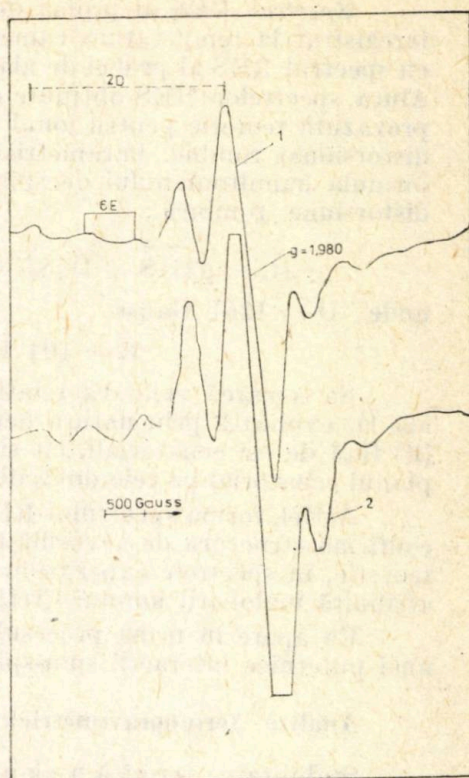


Fig. 3 — Spectrele RES ale

1) alaunului Merck

2) alaunului obținut din soluții reziduale

Spectrul RES al probei de alaun obținut din soluția reziduală și înregistrat la temperatura camerei în pulbere policristalină este identic cu spectrul RES al probei de alaun Merck.

Alura spectrelor RES obținute experimental (fig. 3) este similară cu cea prevăzută teoretic pentru ionul Cr(III) într-un câmp cristalin octaedric distorsionat rombic. Parametrii de scindare în câmp zero, calculați din formula hamiltonianului de spin pentru un câmp cristalin octaedric cu distorsiune rombică :

$$\hat{H}_s = g\beta\vec{H}\vec{S} + D[S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

unde $D = 1261$ Gauss

$$E = 104 \text{ Gauss și } g = 1,980$$

Se remarcă valoarea relativ ridicată atât pentru distorsiunea axială D , explicată prin natura net diferită a liganzilor din poziția axială (Z) față de cei ecuatoriali, cât și pentru parametrul E de distorsiune în planul ecuatorial pe cele două direcții x și y .

Astfel, forma spectrului RES ca și datele celorlalte tipuri de spectre confirmă structura de acvosulfat complex a alaunului. Față de spectrul teoretic, în spectrele experimentale apare o linie centrală foarte intensă atribuită înglobării ionului Cr(III) sub formă de clusteri.

Ea apare în urma procesului de cristalizare rapidă și este efectul unei puternice interacții spin-spin.

Analiza termogravimetrică și termodiferențială

Stabilitatea termică a alaunului de crom obținut din soluțiile reziduale a fost studiată comparativ cu cea a alaunului Merck. Derivatogramele celor doi produși sînt identice (fig. 4.).

Curbele analizei termogravimetrice și termodiferențiale ale alaunului de crom pun în evidență existența a trei faze de deshidratare și anume :

- un endoeffect cuprins între 90-120°C însoțit de o pierdere de masă de 21,6% corespunzătoare eliminării celor șase molecule de apă de cristalizare ;
- un endoeffect cuprins între 120—200°C însoțit de o pierdere de masă de 18,1% corespunzătoare eliminării a încă patru molecule de apă ;
- o serie de efecte termice între 200—450°C însoțite de o pierdere lentă de masă care corespunde eliminării a încă 2 molecule de apă ;
- între 650—800°C are loc disocierea totală a alaunului reziduiul fiind foarte probabil format din Cr_2O_3 și K_2SO_4 .

Spectre de raze X. Structura cristalină a alaunului preparat din soluție reziduală a fost comparată cu aceea a alaunului Merck. În acest sens au fost înregistrate și examinate în paralel spectrele de difracție cu raze X ale celor doi compuși efectuate pe pulberi $\leq 63\mu$, folosind radiația Cu K_α .

Tabelul 5 prezintă parametrii structurali determinați experimental (unghiurile de difracție θ și distanțele interplane d (Å) pentru cele două probe. Se observă marea asemănare a celor două tipuri de spectre, ceea ce susține puritatea complexului obținut din soluțiile reziduale și chiar cristalinitatea mai ridicată a acestuia.

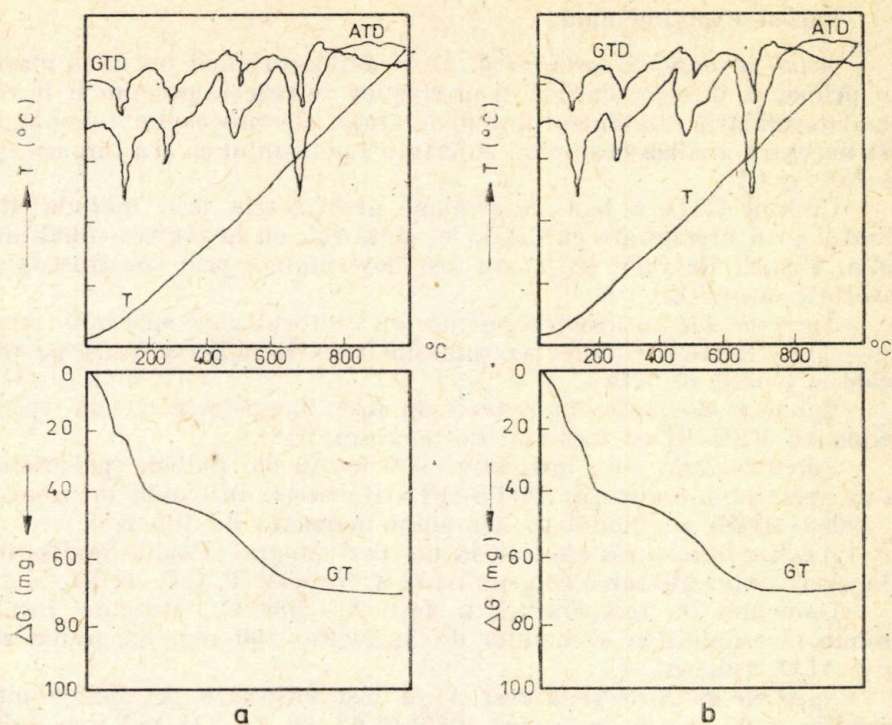


Fig. 4 — Derivatogramele a) alaunului obținut din soluții reziduale
b) alaunului Merck

Tabelul 5

Parametrii structurali ai alaunului

Numărul liniei	Alaun din soluția reziduală			Alaun Merck		
	θ°	$d(\text{\AA})$	I	θ°	$d(\text{\AA})$	I
1	6,3	7,0051	37	6,4	6,8961	35
2	8,2	5,3895	35	8,2	5,3895	30
3	9,0	4,9139	12	9,0	4,9139	12
4	10,3	4,2991	100	10,4	4,2583	100
5	10,9	4,0651	74	11,0	4,0286	73
6	12,1	3,6671	32	12,3	3,6084	35
7	13,7	3,2457	48	13,8	3,4697	40
8	14,7	3,0293	42	14,7	3,0293	36
9	15,2	2,9318	17	15,2	2,9318	12
10	15,6	2,8585	8	15,7	2,8302	8
11	16,05	2,7820	39	16,1	2,7719	32
12	16,45	2,7097	22	16,5	2,7065	19
13	18,3	2,4481	9	18,3	2,4481	8

Partea experimentală

Analiza chimică cantitativă. În vederea stabilirii purității materiilor prime, a intermediarilor și produșilor de reacție precum și în vederea determinării randamentului unor etape ale procesului tehnologic a fost necesară analiza cromului, sulfatului, potasiului ca și impurităților de Fe^{3+} și Cl^- .

Cromul (III) a fost determinat gravimetric prin metoda Rose, sulfatul prin precipitare cu BaCl_2 , iar potasiul, cu hexanitro-cobaltiat de sodiu. Urmele de Fe^{3+} și Cl^- au fost determinate prin spectroscopie de absorbție atomică.

Spectrele IR au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru IR — 71 — RDG și a unui spectrofotometru UR-20-Zeiss Yena pe probe solide în pastilă de KBr.

Spectrele electronice în reflexie au fost înregistrate cu un spectrofotometru VSU-2G cu material de referință MgO.

Spectrele RES s-au înregistrat sub formă de pulberi policristaline cu un spectrofotometru tip ARTS-IFIN București în bandă de frecvență X (9060 MHz) cu modulația cîmpului magnetic de 100 KM.

Analiza termică s-a efectuat la un derivatograf Paulik-Paulik-Erdey (Ungaria) cu înregistrarea concomitentă a curbelor T, GT, GTD și ATD.

Domeniul de temperatură a fost 20–1000°C, viteza de încălzire 10°/min, sensibilitatea sistemului de încălzire 100 mg, iar proba standard Al_2O_3 calcinat.

Spectrele de difracție de raze X au fost efectuate pe pulberi microcristaline $\leq 63 \mu\text{m}$ la un aparat TVR-M-62, 40 KV, 18 mA, cu radiație Cu K_α .

BIBLIOGRAFIE

1. I. Jitaru, C. Guran, M. Bicher, M. Dinculescu, O. Micu, Revista de chimie, sub tipar.
2. M. Harmelin, C. Duval, Compt. Rend. 247, 1123–5 (1958)
3. M. Harmelin, C. Duval, Microchimica acta, vol. 1–6, 863 (1960)
4. I.I. Antipova Karataeva, Optika i Spectroscopie, 7, 263 (1959)
5. M.I. Ali, M.H. Ali, A.K. Roy, J. Nat. Sci. Math, 4 (2) 23, (1964)
6. P. Maurel, P. Vicaine, Bul. soc. chim. France, 1083, (1958)
7. P. Maurel, J.J. Varsonger, Compt. rend. 246, 3450, (1958)
8. J. Fujita, K. Nakamoto, J. Am. Chem. Soc. 78, 3968, (1956)
9. T.D. Aberbuch, P.G. Poplov, „Tehnologia compușilor cromului, Ed. Himica, Leningrad, p. 247 (1973).
10. Winnacker; Mellors, Patentgermane, 46 7789, (1928), 57 3982, 1930; Patent francez 714701, (1931)
11. S.I. Orlova, M.N. Petin, A. L. Sneerson, J. org. himii 31, 1, (1931)
12. A.B. Fasman, J. org. himii, 2, 401, (1970)
13. Patent german, 488, 930, sept. 30 (1925); C.A. 24, P 2252, 3, (1930)
14. Patent Brit, 187, 231, Oct. 12, 1922; C.A. 17, 1112, (8,9) (1923)
15. Patent U.S. 1, 403, 960, Jan 17, 1922, C.A. 16 1135, 6, (1922).
16. Patent U.S. 1,486 961, Mai 18 1923; C.A. 18, 1884, 2, (1924).
17. A.B.P. Lever, „Inorganic Electronic Spectroscopy” New York, p. 265 (1968).

Chromium (III) Alum from Residual Acetic Acid Solutions

In the paper are presented the results obtained in synthesis and characterization of chromium (III) alum from residual acetic acid solutions. The purity of the obtained alum was controlled by elemental chemical analysis, electronic, IR, ERS spectra and thermal analysis.

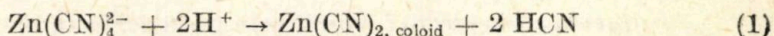
OPTIMIZAREA TEHNOLOGIEI DE ZINCARE DIN ELECTROLIȚI DILUAȚI DE CIANURI ALCALINE

MARIA NICOLA, TEODORA BADEA, V. BRÎNZOI*

S-au experimentat electroliți de zincare alcalină cu conținut redus de cianură în vederea obținerii unui electrolit optimizat. Parametrii studiați au fost: densitatea de curent, conținutul de ZnO, NaOH, NaCN și agent de luciu (novozin). Electrolitul optim propus are următoarea compoziție: ZnO — 0,2 M; NaOH — 100 g/l NaCN — 30 g/l; novozin — 10 cm³/l. Densitatea catodică de curent: 3–8 A/dm²; randamentul de curent: 78–95 %.

Interesul practic privind folosirea electroliților diluați de zincare alcalină cu conținut redus de cianură este determinat în special de reducerea poluării și a cheltuielilor de exploatare. Badet [1] relevă o micșorare de cca 6–8 ori a acestor cheltuieli datorită reducerii volumului instalației de neutralizare, a diminuării consumului de reactivi, a costului tratamentului chimic etc.

Electroliții de zincat (compuși numai din ZnO și NaOH) dau depozite de culoare închisă (negre), spongioase (chiar pulverulente) indiferent de densitatea de curent folosită. Adăugarea de agent de luciu nu dă întotdeauna cele mai bune rezultate, în schimb, adăugarea unei cantități foarte mici de cianură alcalină poate să schimbe total aspectul depunerii, care din negru, pulverulent devine gri, compact și aderent. După Kaykaris [2], cianurile complexe pot forma în spațiul de lângă catod particule coloidale care pot acționa ca inhibitori ai creșterii cristalelor, conform schemei:



fapt ce explică necesitatea introducerii unei cantități mici de NaCN în electroliții de zincat în vederea obținerii unor depuneri microcristaline.

Adăugarea de agenți de luciu este și pentru acești electroliți o necesitate absolută, pentru că odată cu luciul conferit depunerii aceștia largesc zona densităților de curent spre valori mai mari permițând folosirea lor în condiții similare electroliților clasici. Agenții de luciu determină creșterea polarizației catodice; ei inhibă creșterea cristalelor și duc la apariția luciului fie prin formarea de particule coloidale în stratul de lângă catod, fie prin descărcarea moderată a ionilor H⁺ în microcavitățile catodului și formarea peliculei de hidrogen [3–5].

Studiile experimentale prezentate în lucrarea de față se referă la stabilirea unor condiții practice de electrodepunere a zincului, pe piese

* Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. chim., catedra Chimie fizică aplicată

din oțel carbon, din electroliți diluați de cianuri alcaline, cu și fără adaos de lucru, în vederea optimizării tehnologiei de zincare electrochimică (randament de curent ridicat, calități corespunzătoare : aderență, finețe, culoare, luciu).

Date experimentale

Depunerile au fost efectuate la temperatura camerei, într-o celulă cu anodi solubili (Zn — puritate 99,9%), prevăzută cu sistem de agitare a catodului într-o mișcare du-te-vino.

Electroliții experimentați au avut drept componenți de bază : ZnO, NaOH și NaCN. Ca agent de luciu s-a folosit „novozin”.

Densitatea catodică de curent a variat în limitele 2—8 A/dm². Grosimea straturilor depuse a fost de 10 μm.

Datele experimentale au fost obținute prin studierea unui număr de 12 electroliți, avînd următoarele limite de variere a concentrației componenților :

ZnO : 0,05—0,3 M

NaOH : 50—150 g/l

NaCN : 10—40 g/l

Novozin : 5—15 cm³/l

Pentru un număr de electroliți au fost efectuate studii cinetice prin trasarea curbelor de polarizare în regim potențiostatic, folosind un potențostat tip OH-405.

Experiențele au urmărit stabilirea influenței concentrației componenților electrolitului și a densității de curent asupra randamentului catodic, a calității depunerii și a puterii de pătrundere, în vederea obținerii unui electrolit optimizat.

— *Influența concentrației NaOH* este prezentată în fig. 1. Se observă creșterea randamentului de curent cu creșterea conținutului de hidroxid. La densități de curent mici (2—4 A/dm²) randamentul crește cu cca 10—15 % (de la 65 la 80 %) pentru o creștere a concentrației NaOH de la 50 la 150 g/l; în schimb la densități de curent mai mari (6—8 A/dm²) creșterea randamentului este de numai 5—8 % (de la 45 la 50 %), pentru același domeniu de concentrații. Datele prezentate în figura 1 relevă de asemenea scăderea accentuată a randamentului de curent cu creșterea densității de curent (de la 80 % la 2 A/dm², la 50 % la 8 A/dm²).

Aspectul depunerilor nu se modifică vizibil cu variația conținutului de hidroxid de sodiu.

— *Influența concentrației NaCN* este prezentată în fig. 2. Se remarcă scăderea randamentului catodic cu creșterea conținutului de cianură. Pe tot domeniul de variație a concentrației NaCN (10—40 g/l) randamentul catodic a scăzut cu cca 20 %, indiferent de densitatea de curent folosită. Și aici randamentul catodic este mai mare la densități de

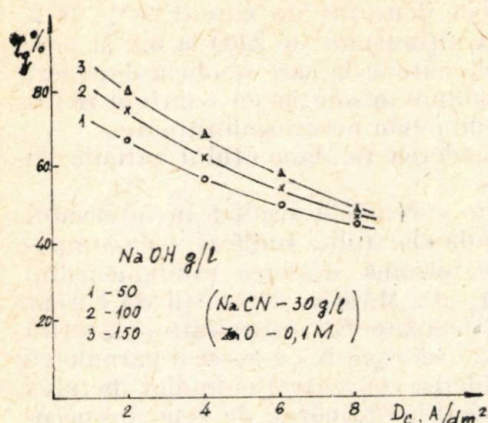


Fig. 1 — Influența concentrației NaOH asupra randamentului catodic 1-5; 2-100; 3-150 g/l NaOH

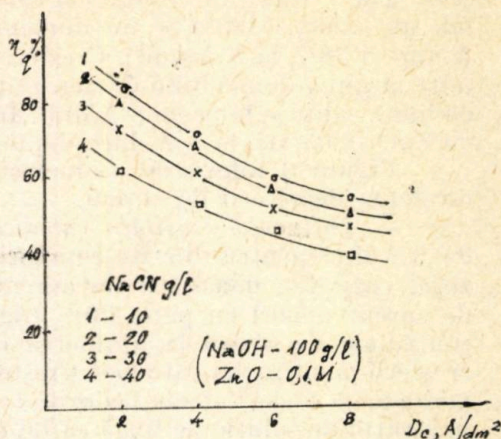


Fig. 2 — Influența concentrației NaCN asupra randamentului catodic : 1-10; 2-20; 3-30; 4-40 g/l NaCN

curent mici (65–85 % la 2 A/dm² și respectiv 55–40 % la 8 A/dm²).

Datele experimentale relevă îmbunătățirea aspectului depunerii cu creșterea conținutului de NaCN, datorită probabil formării unor particule coloidale de tip Zn(CN)₂coloid, conform schemei (1).

— Influența concentrației ZnO este prezentată în figura 3. Se relevă creșterea randamentului catodic cu cca 30–35 %, la creșterea conținutului de ZnO de la 0,05 M la 0,3 M pe tot domeniul de densități de curent investigat.

La concentrația de 0,3 M ZnO randamentele catodice se mențin la valori mari pe tot domeniul de densități de curent (95 % la 2 A/dm²

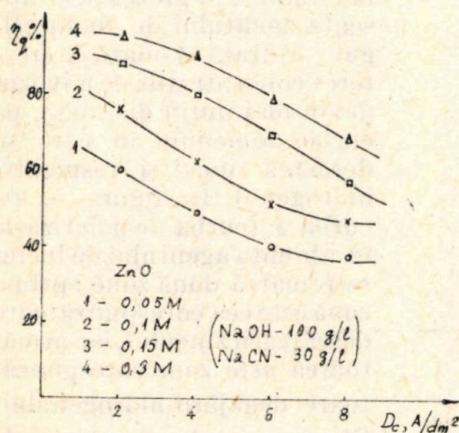


Fig. 3 — Influența concentrației ZnO asupra randamentului catodic : 1-0,05 M; 2-0,1 M; 3-0,15 M; 4-0,3 M ZnO

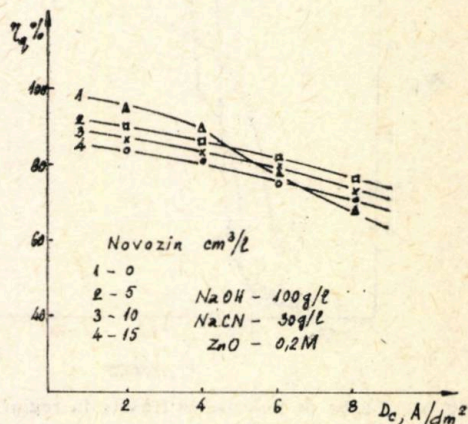


Fig. 4 — Influența concentrației agentului de luciu asupra randamentului catodic : 1-0; 2-5; 3-10; 4-15 cm³/l novozin

și 70 % la 8 A/dm²), în schimb la concentrația de 0,05 M ZnO randamentele au valori scăzute pe tot domeniul de densități de curent (60 % la 2 A/dm² și 38 % la 8 A/dm²). Creșterea conținutului de ZnO la 0,3 M permite lărgirea domeniului de densități de curent la care se obțin depuneri de bună calitate la peste 8 A/dm². În schimb în soluția cu conținut redus de ZnO (0,05 M), la 4 A/dm², depunerile devin necorespunzătoare.

Figura 3 relevă de asemenea scăderea randamentului catodic cu creșterea densității de curent.

— *Influența densității catodice* de curent s-a studiat în intervalul 2–8 A/dm² pentru diferite compoziții de electrolit. Indiferent de compoziție, creșterea densității de curent determină scăderea randamentului de curent uneori cu peste 20 % (fig. 1–3). Mărirea densității de curent contribuie de obicei la obținerea de depozite fin cristalizate, datorită creșterii polarizației catodice. Creșterea însă excesivă a acestui parametru poate avea uneori efecte nedorite : scăderea concentrației ionilor metalici în stratul de soluție de lângă catod ducând la obținerea de depozite necorespunzătoare (dendritice). De aceea acest parametru trebuie corelat, în special cu compoziția electrolitului.

— *Influența agentului de luciu* (novozin) este prezentată în figura 4. Se observă scăderea cu cca 10–12 % a randamentului de curent cu creșterea concentrației de novozin, pe tot domeniul de densități de curent

investigat (2–8 A/dm²). Calitatea depunerilor se îmbunătățește însă sensibil în prezența agentului de luciu, depunerile devenind uniforme și lucioase.

Curbele de polarizație catodică, trasate în regim potențiostatic prin varierea potențialului în trepte de 30 mV/minut, în prezența și absența agentului de luciu (figura 5) arată că odată cu creșterea concentrației de novozin devin mai puțin distincte, pe curbe, domeniile în care se descarcă zincul și respectiv, hidrogenul. În figura 5, pe curba 1 (curba de polarizație în absența agentului de luciu) se remarcă două zone : prima zonă este cea corespunzătoare descărcării zincului, iar următoarea este zona corespunzătoare degajării hidrogenului. Creșterea concentrației de novozin determină o creștere a polarizației la descărcarea

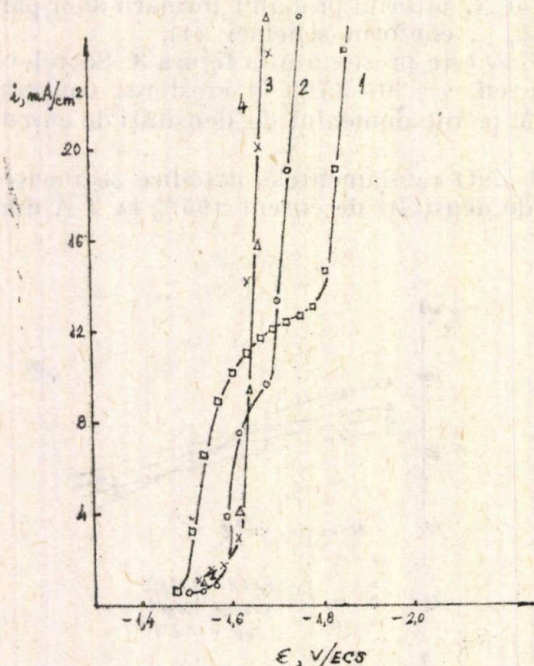


Fig. 5 — Curbe de polarizație trasate în regim potențiostatic (30 mV/min) în funcție de concentrația de novozin : 1—0; 2—5; 3—10; 4—15 cm³/l. Compoziția electrolitului : ZnO — 0,2 M; NaHO — 100 g/l; NaCN — 30 g/l.

zincului și o scădere a acesteia la degajarea hidrogenului, astfel încît pe curbele de polarizație nu se mai disting clar cele două zone (fig. 5-curbele 2—4).

Concluzii

Studiul comparativ al celor 12 electroliți investigați arată că obținerea unor depuneri de zinc de calitate corespunzătoare, cu randamente catodice de peste 80 % nu se realizează la concentrații de ZnO mai mici de 0,1 M decît la densități de curent sub 3 A/dm². Pentru lărgirea domeniului de densități de curent este necesară mărirea conținutului de ZnO la peste 0,15 M.

Electrolitul optim propus, luînd în considerație atît calitatea depunerilor cît și randamentele de curent, are următoarea compoziție : ZnO 0,2 M; NaOH 100 g/l; NaCN 30 g/l; novozin 10 cm³/l. Intervalul de densități de curent la care se obțin depozite de foarte bună calitate (lucioase, netede, culoare gri deschis) este de 3—8 A/dm², randamentele catodice fiind de 78—95 %.

Pentru acest electrolit au fost efectuate și măsurători de putere de pătrundere (metoda gravimetrică) măsurători care au arătat că în intervalul de densități de curent de 3—8 A/dm² valoarea puterii de pătrundere a electrolitului este de cca 50—60 %.

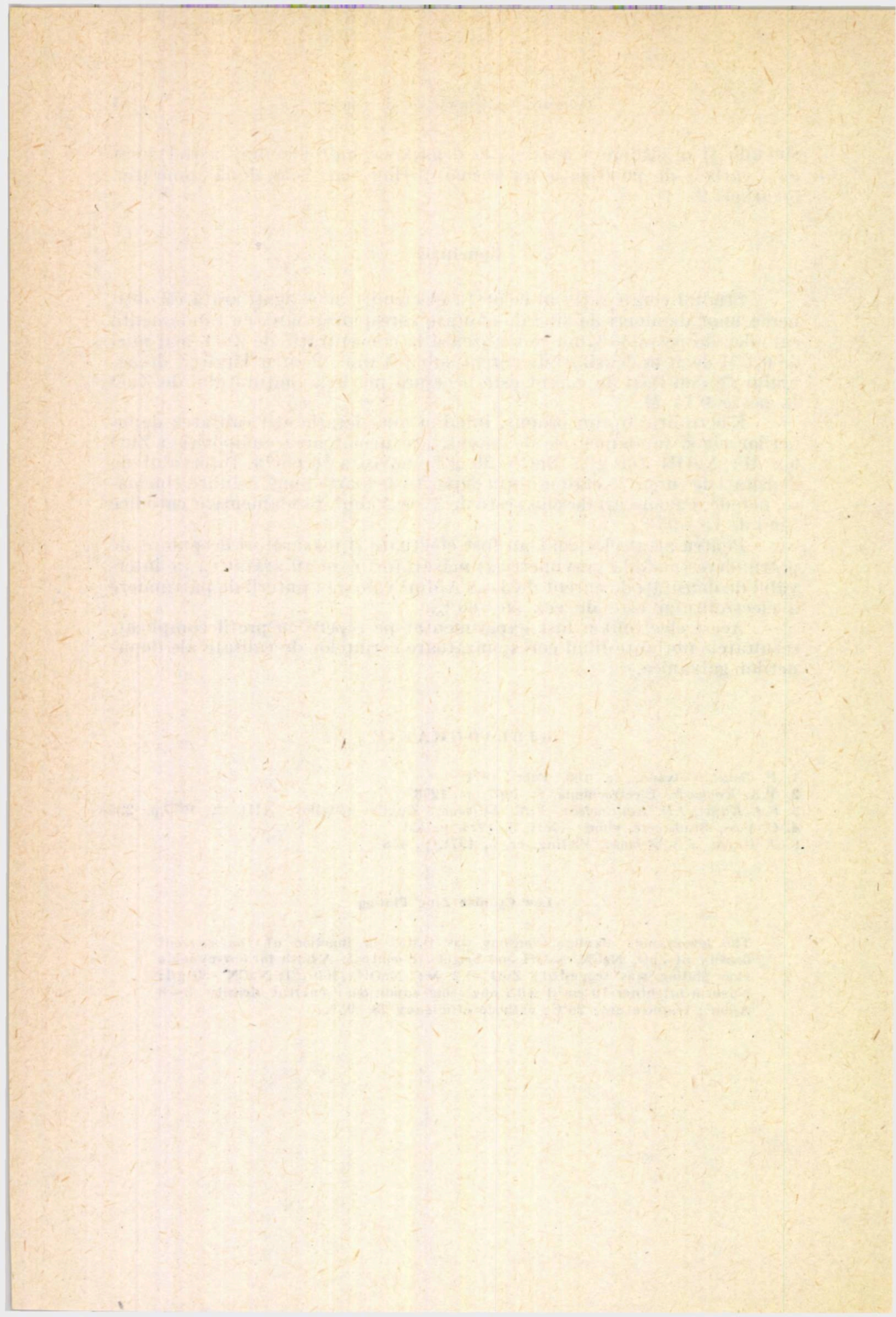
Acest electrolit a fost experimentat pe repere cu profil complicat, rezultatele obținute fiind corespunzătoare cerințelor de calitate ale depunerilor galvanice.

BIBLIOGRAFIE

1. P. Badet, *Galvano*, nr. 408, Febr. 1971
2. V.A. Kaykari, *Electrochimia*, 3, 1967, p. 1273
3. F.I. Kuzov, I.D. Kudrianfeva, V.N. Selivano, *Zashita metallov*, XIII, 2, 1977, p. 225
4. C. Vass, *Stud. cerc. chim.* XXII, 5, 1974, p. 551
5. J. Hajdu, J.A. Zehnder, *Plating*, nr. 5, 1971, p. 458

Low Cyanide Zinc Plating

The low-cyanide alkaline solutions was tested in function of the current density of ZnO, NaCN, NaOH and brightner content. A bath for low-cyanide zinc plating was suggested: ZnO—0,2 M; NaOH—100 g/l; NaCN—30 g/l; Novozin-brightner—10 cm³/l with operating conditions: current density- 3—8 A/dm²; temperature: 25°C; cathode efficiency 78—95%.



COMBINAȚII COMPLEXE ALE UNOR METALE TRANZIȚIONALE CU DITIOOXAMIDA

MARIA NEGOIU, D. NEGOIU, ROXANA BULGĂRE*

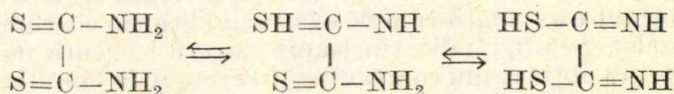
Lucrarea prezintă sinteza și caracterizarea unor compuși coordinativi ai Co(II), Pd(II), Ni(II) și Cu(II) cu ditiooxamida. În cazul unora dintre metale, sinteza s-a efectuat cu liganzi de tipul bazelor Schiff rezultate din ditiooxamidă și aldehida salicilică. Corelarea datelor analizei chimice elementare cu informațiile oferite de analiza spectrelor din IR, UV—VIS a permis atribuirea formulărilor structurale ale compușilor sintetizați.

Combinațiile complexe ale metalelor tranziționale cu liganzi conținând azot și sulf în moleculă ocupă un loc important în chimia combinațiilor complexe atît prin problemele teoretice pe care le ridică, cît și prin multiplele lor aplicații.

În prezenta lucrare ne-am oprit asupra ditiooxamidei folosită încă din 1926 de către Ray pentru recunoașterea și determinarea unor metale. Mai târziu acidul rubeanic a fost utilizat cu succes pentru detectarea urmelor de cupru, nichel, ruteniu, argint [1]. Acțiunea bactericidă a ditiooxamidei și eficiența ei, chiar în concentrații foarte mici, a fost investigată de către Holzinger [2]. Complecșii metalici ai ditiooxamidei și ai derivaților săi au fost indicați pentru a fi folosiți ca pigmenți [3].

Rezultate și discuții

Ditiooxamida a fost preparată prin barbotarea de dician uscat într-o soluție alcoolică de KHS la rece. Soluția este apoi acidulată cu HCl, cînd ditiooxamida este precipitată sub forma unui solid maro-roșcat [1]. În soluție este probabil să existe un echilibru tautomer între formele tio-ceto, tioceto-tiol și tiol :



Combinațiile complexe obținute cu acest ligand sînt prezentate în tabelul 1 împreună cu rezultatele analizei chimice elementare.

* Șef lucrări dr.; Prof. dr. docent, catedra Chimie anorganică și tehnologie anorganică : Chimist, Combinatul chimic Giurgiu

Tabelul 1

Date analitice

Compus	C %		H %		S %	
	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.
$\text{CoC}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2$	13,5	13,2	1,12	1,14	36,17	35,92
$\text{PdC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2$	39,0	38,7	2,5	2,9	23,17	23,01
$\text{NiC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2$	42,7	42,1	2,7	2,8	25,36	24,90
$\text{CuC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2$	42,3	41,8	2,8	2,5	25,12	25,09

Compușii Pd(II), Ni(II) și Cu(II) s-au obținut utilizând ca ligand pe lângă ditiooxamidă și aldehida salicilică. Din interacția ditiooxamidei cu aldehida salicilică s-au obținut compuși de tipul bazelor Schiff.

Pentru a stabili modul în care ditiooxamida se leagă de atomul central s-au efectuat spectrele în IR atât pentru ligandul liber cit și pentru complecși. Astfel în cazul Co(II) frecvențele caracteristice sînt prezentate în tabelul 2. Se observă o deplasare a frecvențelor de vibrație $\nu(\text{CS})$ spre valori mai mici și $\nu(\text{CN})$ spre valori mai mari. Cele două benzi intense ale ditiooxamidei de la 3240 cm^{-1} și 3150 cm^{-1} sînt înlocuite, după complexare, cu o singură bandă situată la 3190 cm^{-1} . În literatura de specialitate [1] înlocuirea celor două benzi cu una singură este atribuită coordinării prin azot, această modificare fiind similară cu aceea observată pentru frecvența $\nu(\text{NH})$ în trecerea de la amine primare la secundare.

Tabelul 2

Frecvențe caracteristice în IR ale Co(II) cu ditiooxamida

Compus	$\nu_{\text{NH}_2}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{\text{CN}}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{\text{SC}}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2$	3240(i) 3150	1425(m)	830 (i)
$\text{CoC}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2$	3190	1500	780

În condițiile în care sinteza s-a făcut în prezență de aldehydă salicilică s-au obținut combinații complexe care implicau în coordonare liganzi de tipul bazelor Schiff. Indicații asupra naturii legăturii metalului cu acești liganzi s-au obținut din compararea frecvenței de vibrație a grupării fenoxi și frecvenței de vibrație a grupării azometin (tabelul 3).

Comparativ cu frecvența de vibrație a grupării fenoxi dată în literatură ($1280\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$), se observă o deplasare cu aproximativ $30\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ care poate fi atribuită unei legături metal-oxigen. Banda corespunzătoare frecvenței de vibrație a legăturii $\text{C} = \text{N}$ (ν_{CN}) din combinațiile complexe nou sintetizate se deplasează spre frecvențe mai mici față de cele ale grupării azometin menționate în literatură ($1629\text{--}1656\text{ cm}^{-1}$).

Celelalte benzi care apar în spectrul IR nu prezintă modificări semnificative față de ligandul necomplexat.

Tabelul 3

Frecvențe de vibrație ale grupării fenoxi și azometin

Compus	ν_{PhO} (cm^{-1})	ν_{CN} (cm^{-1})
$\text{PdC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2$	1360	1605
$\text{NiC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2$	1345	1600
$\text{CuC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2$	1320	1625

Pentru a stabili stereochemia combinațiilor complexe s-au înregistrat spectrele electronice de reflexie. Atribuirile benzilor caracteristice sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Atribuirile benzilor de absorbție în UV—VIS

Compus	ν_{max} (nm)	Atribuiri
$\text{NiC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2$	390	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}(a_{1g} \rightarrow b_{1g})$
	485	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}(b_{2g} \rightarrow b_{1g})$
$\text{PdC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2$	410	$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g(e_g(\pi^*) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*))$
	440	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}(a_{1g}(\sigma^*) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*))$
	570	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}(b_{2g}(\pi^*) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*))$
$\text{CuC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_2$	600	$^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$
	615	$^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$
	625	$^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$

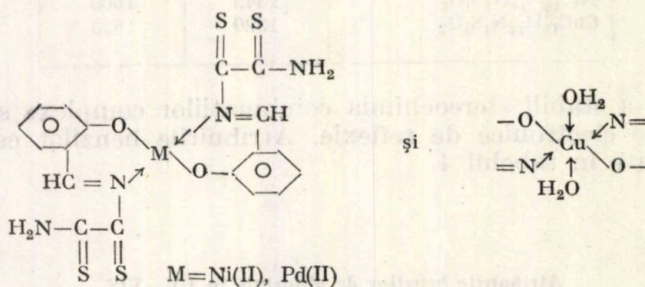
Pe baza datelor lui Gray și Ballhausen [4] existența celor două benzi pentru combinația complexă a Ni(II) pledează în favoarea stereochemiei plan-pătrată. Combinațiile complexe plan-pătrate ale nichelului pot fi ușor diferențiate de cele octaedrice și tetraedrice deoarece nu prezintă tranziții electronice sub 10000 cm^{-1} . Această situație apare ca o consecință a scindărilor largi care survin, astfel încît energia de separare între orbitala $d_{x^2-y^2}$ și cea mai joasă orbitală următoare este întotdeauna mai mare de $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ [5].

Benzile apărute în cazul combinației complexe a Pd(II) sînt în acord cu datele din literatură pentru o configurație plan-pătrată aparținînd grupului de simetrie D_{4h} [6].

Pentru combinațiile complexe ale Cu(II) analiza spectrelor electronice pledează în favoarea unei simetrii octaedrice puțin distorsionate. Astfel banda largă în jur de 600 nm rezolvată în cele trei componente, este datorită tranzițiilor electronice de la termenul fundamental $^2B_{1g}$ la termenii superiori de dublet. În literatura de specialitate [7] existența

unei astfel de simetrii este explicată prin aceea că legăturile formate între atomul metalic central și ligand fiind coplanare, orbitalele atomului central, perpendiculare pe planul respectiv, pot accepta electronii oferiți de atomii de oxigen ai celor două molecule de apă situate de o parte și alta a planului. Existența celor două molecule de apă este confirmată de analiza termogravimetrică care indică la 110°C o pierdere în greutate de 6,60 %, ceea ce corespunde exact celor două molecule de apă.

Pe baza datelor obținute s-a propus următoarea structură pentru complexii sintetizați :



Pentru confirmarea acestor formulări s-au efectuat și măsurători de conductivitate molară în DMSO. Valorile obținute (tabelul 5) arată că toate combinațiile complexe sintetizate au proprietăți de neelectrolit, în acord cu datele din literatură [8], pentru diverse tipuri de neelectroliti.

În concluzie liganzii folosiți în prezenta lucrare funcționează ca liganzi bidentați, coordinând atât prin atomul de oxigen cât și prin cel de azot.

Tabelul 5

Conductivități molare în DMSO

Compus	concentrație (x 10 ⁻⁴ M)	Cond. molară (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
NiC ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₄ O ₂	1,32	5,40
PdC ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₄ O ₂	1,20	7,20
CuC ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₄ O ₂	1,25	6,15

Experimental

Reactivi : CoSO₄ · 7H₂O soluție 0,1 M în etalon, PdCl₂ soluție 0,02 M în HCl, NiCl₂ soluție 0,1 M, CuCl₂ soluție 0,1 M, ditiooxamidă soluție alcoolică, aldehidă salicilică soluție alcoolică.

Complexul Co(II) cu ditiooxamida s-a obținut prin adăugarea soluției etanolice de CoSO₄ · 7H₂O la soluția ditiooxamidei în etanol, formându-se imediat un precipitat. Aceasta se filtrează, se spală cu etanol și se usucă.

Combinatiile complexe ale Pd(II), Ni(II) și Cu(II) s-au obținut prin adăugarea soluției fierbinți de aldehydă salicilică în etanol peste soluția etanolică de ditionoxamidă și sarea metalului respectiv. Se refluxează o oră pe baie de apă, se răcește, iar precipitatul obținut se filtrează.

Spectrele IR s-au înregistrat la un spectrofotometru SPECORD 71-IR Carl Zeiss Jena, în pastilă de KBr anhidră, iar cele de reflexie cu un spectrofotometru VSU-2 în pastilă de MgO.

BIBLIOGRAFIE

1. P. Ray, J. Xavier, J. Indian Chem. Soc., 38, 535—55 (1961)
2. L. Holczinger, Acta Histochem., 8, 167—75 (1959); C.A., 54, 12247 a (1960)
3. A.B. Lever, E. Mantovani, Can. J. Chem., 51, 1567 (1973)
4. H.B. Gray, C.J. Ballhausen, J. Am. Chem. Soc., 85, 3, 260 (1963)
5. G. Maki, J. Chem. Phys., 28, 659; 29, 1129 (1958)
6. D. Negoiu, S. Neagoe, Maria Negoiu, Rev. Roum. de Chimie 29, 3, 267 (1984)
7. C.H. Budeanu, E. Budeanu, C. Ciugureanu, An. Univ. Iași — Chimie, 14, 1, 93 (1968)
8. W.J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971)

Complex Combinations of Transitional Metals with Dithiooxamide

Complex compounds of Co(II), Pd(II), Ni(II) and Cu(II), with dithiooxamide have been synthesized and characterized. The syntheses for several metals are carried with Schiff bases type ligands which were obtained from dithiooxamide and salicylaldehyde.

The formulation of the obtained compounds was made on the basis of elemental chemical analysis, electric conductivity measurements and infrared, ultraviolet/visible spectra.

Complex compounds of transition metals with nitrogenous ligands are of great interest in the study of the properties of these compounds. The study of the properties of these compounds is of great interest in the study of the properties of these compounds. The study of the properties of these compounds is of great interest in the study of the properties of these compounds.

REFERENCES

1. A. I. Kuznetsov, *Chem. Rev.*, **1957**, **37**, 1.
2. A. I. Kuznetsov, *Chem. Rev.*, **1957**, **37**, 2.
3. A. I. Kuznetsov, *Chem. Rev.*, **1957**, **37**, 3.
4. A. I. Kuznetsov, *Chem. Rev.*, **1957**, **37**, 4.
5. A. I. Kuznetsov, *Chem. Rev.*, **1957**, **37**, 5.
6. A. I. Kuznetsov, *Chem. Rev.*, **1957**, **37**, 6.
7. A. I. Kuznetsov, *Chem. Rev.*, **1957**, **37**, 7.
8. A. I. Kuznetsov, *Chem. Rev.*, **1957**, **37**, 8.
9. A. I. Kuznetsov, *Chem. Rev.*, **1957**, **37**, 9.
10. A. I. Kuznetsov, *Chem. Rev.*, **1957**, **37**, 10.

Complex Compounds of Transition Metals with Nitrogenous Ligands

Complex compounds of transition metals with nitrogenous ligands are of great interest in the study of the properties of these compounds. The study of the properties of these compounds is of great interest in the study of the properties of these compounds. The study of the properties of these compounds is of great interest in the study of the properties of these compounds.

1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963

1964
1965
1966

COMPORTAREA UNOR FONTE INDIGENE ÎN MEDII CU CONȚINUT DE IONI DE CLOR

OLGA IULIAN, MARIA CONSTANTINESCU MANEA, ANCA BĂLĂCEANU*

Fontele cu grafit vermicular și cele cu grafit nodular în contact cu medii ce conțin ioni Cl^- prezintă o coroziune moderată, care depinde de concentrația și pH-ul soluției, temperatură și agitarea soluției.

Fontele aliate sînt materiale recomandate pentru construirea diferitelor repere ale utilajelor tehnologice care vin în contact cu medii acide sau cu medii de produși clorurați. Elaborarea la noi în țară a unor astfel de fonte de diferite compoziții pune problema domeniului de rezistență a acestor materiale feroase în contact cu diverși agenți agresivi.

Prezentul studiu cuprinde rezultatele cercetărilor privind testarea comportării la coroziune a unor fonte aliate, de producție indigenă în soluții apoase slab concentrate de acid clorhidric și clorură de sodiu.

Metode de investigație

Au fost testate două categorii de fonte, a căror compoziție este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Tipul fontei	Compoziția %							
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	Ni
cu grafit vermicular	2,28	0,17	2,00	0,019	0,0104	urme	urme	urme
cu grafit nodular	1,96	1,43	5,56	0,020	0,0460	1,04	0,36	18,24

Fonta cu grafit nodular (aliată) are un conținut ridicat de nichel, în prezența cromului și moliбdenului.

Mediile cu conținut de ioni clor (HCl , NaCl) au fost preparate din reactivi chimici puri și apă distilată.

Studiul comportării la coroziune s-a realizat prin metoda pierderii în greutate și prin teste electrochimice galvanostatice.

Pentru testele de pierdere în greutate s-au folosit probe circulare cu diametrul de 25 mm și grosimea de 3 mm. Aceste dimensiuni asigură un raport convenabil între suprafața și greutatea probei, fapt care influențează precizia determinărilor. Pentru testele galvanostatice s-au utilizat electrozi plăți, cu suprafața de 1 cm^2 .

* Șef lucrări dr. ing.; Conf. dr. ing., catedra Chimie fizică aplicată; Ing. CUPSIC

Înainte de introducere în mediile corosive, probele au fost curățate prin șlefuire cu șmirghel, degresate cu carbonat de sodiu, apoi cu eter și în final uscate și cântărite. După expunerea în mediul corosiv produșii de coroziune au fost îndepărtați prin ștergere cu soluție de citrat de amoniu. Apoi probele au fost spălate, uscate și cântărite.

Pentru studii galvanostatice electrozii au fost decapați, spălați bine cu apă distilată și uscați, înainte de introducere în celula de polarizare.

Rezultate experimentale

Teste gravimetrice

Utilizând metoda pierderii în greutate s-au calculat vitezele de coroziune prin aproximație liniară între două determinări [1]:

$$V_{\text{cor } 0,5(t_1+t_2)} = \frac{(\Delta g)t_2 - (\Delta g)t_1}{t_2 - t_1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$$

unde $(\Delta g)_{t_1, t_2}$ sînt pierderile de greutate raportate la unitatea de suprafață la timpii t_1 și t_2 .

S-a studiat influența concentrației și pH-ului soluției corosive, a temperaturii și a agitării soluției.

În figura 1 este redată variația vitezei de coroziune în funcție de timp pentru fonta cu grafit vermicular în soluții de HCl de diferite concentrații.

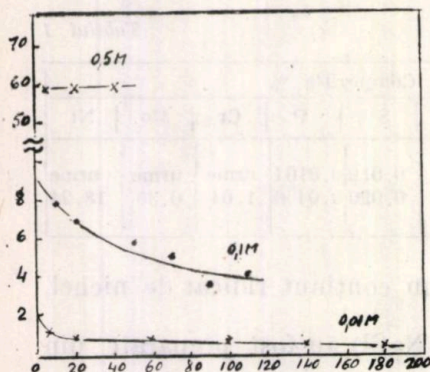


Fig. 1 — Curbele viteză de coroziune timp. Sistem fontă cu grafit vermicular/soluție HCl, $t = 20^\circ \text{C}$, fără agitare.

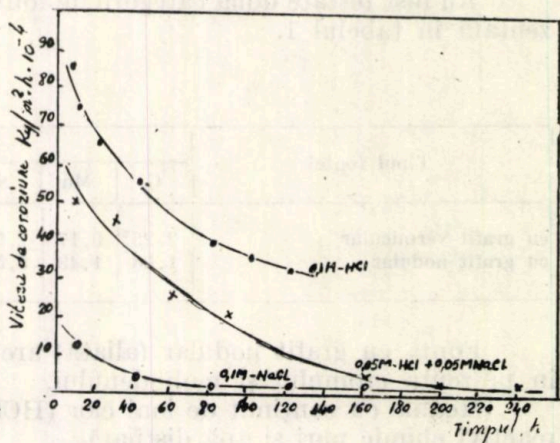


Fig. 2 — Curbele viteză de coroziune timp. Sistem fontă cu grafit vermicular/soluție HCl și NaCl; $t = 20^\circ \text{C}$, fără agitare

Pentru toate concentrațiile viteza de coroziune scade în timp și tinde către o valoare staționară. Acest fapt se explică prin aceea că metalul dizolvat în reacție cu componente ale mediului agresiv dă produși de coroziune, care aderă mai mult sau mai puțin la suprafața metalului și frânează astfel procesul de dizolvare.

Cu cât concentrația crește cu atât timpul necesar ca procesul de coroziune să decurgă la viteza staționară crește.

Se observă că în soluții mai diluate (0,01 M) valorile vitezei de coroziune sînt în general mici și se mențin astfel și după o expunere de circa 200 ore în mediu corosiv. Cu creșterea concentrației viteza de coroziune crește mult și nu prezintă tendință de scădere în timp, pentru concentrații mari (0,5 M), atacul fiind foarte intens.

În soluții de NaCl de tărie ionică constantă se observă că vitezele de coroziune sînt mai mici decît în HCl (fig. 2). În timp, viteza de coroziune scade mai accentuat în soluția 0,1 M NaCl.

Pe baza acestor curbe se poate evidenția și efectul pH-ului asupra vitezei de coroziune. Cu creșterea pH-ului viteza de coroziune scade. La pH aproximativ 6—7 (soluția 0,1 M NaCl) se obține viteza de coroziune cea mai scăzută.

La aceeași concentrație a ionului agresiv (Cl^-) în mediu neutru vitezele de coroziune prezintă valori mult mai mici deoarece în soluții acide prezența masivă a ionului H^+ (depolarizantul procesului) facilitează reacția catodică a coroziunii și în acest fel, prin bilanțul energetic prin care sînt riguros legate cele două reacții parțiale, este intensificată și reacția anodică de dizolvare propriu zisă a metalului.

Utilizînd metoda pierderii în greutate s-au obținut date care dau variația vitezei de coroziune în timp în aceleași medii corosive în contact cu fonta cu grafit nodular. Se remarcă viteze de coroziune comparabile cu fonta nealiată (tabelul 2) la concentrații mici de acid.

Pe baza acestor date au fost trasate curbe asemănătoare celor tratate anterior din care s-au cules datele din tabelul 2.

Tabelul 2

Viteza de coroziune ($\text{g/m}^2\cdot\text{h}$) a fontelor în soluție cu concentrații diferite de ioni Cl^- , 20°C

Tipul fontei	Durata expunerii, ore	Mediul corosiv				
		HCl 0,01M	HCl 0,1 M	HCl 0,5 M	HCl 0,05M + NaCl 0,05 M	NaCl 0,1 M
cu grafit vermicular	20	0,11	0,65	6,0	4,93	0,98
	80	0,098	0,42	6,0	2,02	0,21
cu grafit nodular	20	0,12	0,26	0,43	0,15	0,10
	80	0,098	0,185	0,20	0,04	0,03

Odată cu creșterea concentrației acidului comportarea celor două fonte se diferențiază, fonta aliată prezentînd valori mult mai mici în comparație cu cea nealiată, dar încadrîndu-se în grupa materialelor de rezistență medie la coroziune.

Creșterea vitezei de coroziune cu concentrația acidului este cu mult mai mică pentru fonta cu grafit nodular. Această comportare se explică prin conținutul de nichel pe care-l are acest tip de fontă care-i conferă tendința de pasivare.

S-au efectuat teste pe intervalul de temperatură 20—35°C pentru a urmări influența temperaturii asupra comportării fontelor studiate în contact cu mediile clorhidrice. Determinările au fost limitate la 35°C

datorită pierderilor mari în greutate a probelor. S-a observat o creștere a vitezei de coroziune la creșterea temperaturii (tabelul 3) pentru ambele tipuri de fonte. Influența temperaturii se manifestă mai intens la durate mai mici de expunere în mediu corosiv și în timp se mai atenuează, comportare explicată pe baza formării unui strat de produși de coroziune, care frânează dizolvarea metalului.

În cazul fontei aliate efectul temperaturii este mai mic decât pentru fonta nealiată. Influența temperaturii asupra valorii indicatorului gravimetric al coroziunii se explică prin faptul că odată cu creșterea temperaturii are loc scăderea mărimii polarizației celor două reacții parțiale, astfel că procesul de coroziune, în totalitate este intensificat [2, 3].

Tabelul 3

Viteza de coroziune ($\text{g/m}^2\text{h}$) a fontelor în soluție 0,01 M HCl în funcție de temperatură

Tipul fontei	Durata expunerii h	Temperatura, °C			
		20	25	30	35
Cu grafit vermicular	1	0,18	0,64	1,09	2,13
	7	0,11	0,39	0,63	0,82
Cu grafit nodular	1	0,19	0,57	0,77	0,92
	7	0,02	0,08	0,11	0,17

Agitarea soluției acționează în sensul măririi valorii indicatorului gravimetric al coroziunii, deoarece prin mișcarea relativă suprafață metalică-soluție este deranjat stratul superficial de produși de coroziune și suprafața metalului este parțial dezgolită și accesibilă unui nou atac al mediului agresiv [4,5]. În plus, prin agitare crește cantitatea de anioni agresivi care vine în contact cu suprafața metalului, dizolvându-l. Din datele prezentate în tabelul 4 se vede că, la o aceeași durată de expunere în mediu agresiv, probele în contact cu soluția în mișcare prezintă o viteză de coroziune de 1,5–2 ori mai mare.

Tabelul 4

Viteza de coroziune ($\text{g/m}^2\text{h}$) a fontelor în soluție HCl, la 20°C, timp de expunere 8 ore

Soluție	Viteza de coroziune ($\text{g/m}^2\text{h}$)	
	Fonta cu grafit vermicular	Fonta cu grafit nodular
HCl 0,1 M fără agitare	0,81	0,32
HCl 0,1 M cu agitare	1,22	0,73

Pentru fonta aliată influența agitației soluției se manifestă mai puternic (crește viteza de coroziune de mai mult de 2 ori).

Teste galvanostatice

Au fost trasate curbe de polarizare anodică și catodică a fontelor în mediu corosiv, corespunzător celor două reacții de electrod cuplate ce determină procesul global de coroziune din care au fost deduși parametrii

cinetici prezentați în tabelul 5. Se remarcă că potențialul staționar (ε_s) prezintă valoare mult mai electronegativă în cazul fontei cu grafit vermicular.

Această comportare arată că materialul metalic se află în stare activă de dizolvare, deci în condițiile date, fonta nealiată este nerezisistentă. Această concluzie este susținută și de valoarea mai mare a curentului de coroziune.

Tabelul 5

Parametrii cinetici ai procesului de coroziune ai fontelor în soluție 0,01 M HCl, la 20°C

Tipul fontei	ε_s mV	i_{cor} μA	b_o mV	b_a mV
Cu grafit vermicular	-582	80	200	70
Cu grafit nodular	-380	30	110	100

Comparînd aceste date cu cele obținute pentru fonta aliată (cu grafit nodular) se constată un potențial staționar mai electropozitiv și un curent de coroziune mult mai mic (mai puțin de jumătate din valoarea celui la care se dizolvă fonta nealiată).

Din analiza curbelor de polarizare se observă că există diferențe mari între valorile pantelor Tafel pentru reacția parțială catodică și că aceste diferențe sînt mai mici pentru reacția parțial anodică.

Concluzii

Pe baza determinărilor experimentale efectuate se poate afirma :

1. Fonta cu grafit vermicular în contact cu medii ce conțin ioni Cl^- prezintă un proces de corodare moderat, materialul încadrîndu-se în grupa materialelor cu rezistență medie în aceste condiții.

2. Fonta cu grafit nodular prezintă valori mult mai mici pentru viteza de coroziune în comparație cu fonta nealiată, încadrîndu-se în grupa materialelor rezistente în aceste condiții.

3. Utilizarea acestor materiale, susținută de motive economice se va face asigurîndu-se o protecție anticorrosivă suplimentară, deoarece condițiile studiate în lucrare sînt relativ ușoare și este de așteptat ca la creșteri locale de temperatură sau de concentrație distrugerea materialului să fie mai intensă.

BIBLIOGRAFIE

1. O. Landauer, O. Iulian, *Metalurgia*, nr. 9, 1982, p. 515
2. J.O'M. Bockris, D. Drazic, A.R. Despic, *Electrochimica Acta*, 4, 1961, p. 165
3. J.O'M. Bockris K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, cap. 9
4. E. Heitz, W. Schwenk, *Werkst. u. Korros.*, RFG, 27, 1976, p. 241
5. E. Heitz, *Werkst. u. Korros.*, RFG, 19, 1968, p. 773

Le comportement des fontes indigènes dans les solutions avec des ions Cl^-

Dans les solutions avec des ions Cl^- , les fontes nodulaires et les fontes avec graphite vermiculaire présentent une corrosion modérée, qui dépend de la concentration, du pH, de la température et de l'agitation des solutions.

PROGRAM DE CALCUL AL VALORILOR PARAMETRILOR CINETICI NEIZOTERMI CU AJUTORUL METODEI FREEMAN-CARROLL PENTRU MINICALCULATORUL PROGRAMABIL TI — 66 ȘI MINICALCULATOARE SIMILARE

T. COSEAC, E. SEGAL.*

Lucrarea conține un program de prelucrare automată a datelor pentru evaluarea parametrilor cinetici neizotermi cu ajutorul metodei Freeman-Carroll scris în limbajul mașină al unor minicalculatoare „Texas Instruments”.

În continuarea preocupărilor noastre privind prelucrarea automată a datelor experimentale în cinetica neizotermă [1, 2, 3], prezentăm un program de calcul al valorilor parametrilor cinetici neizotermi prin metoda Freeman-Carroll [4], pentru minicalculatoare programabile din familia Texas Instruments (T I—58 C, T I—59, T I—66) Modelul de calcul îl constituie ecuația stabilită de Freeman și Carroll [4]:

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt}}{\Delta \ln(1 - \alpha)} = n - \frac{E \Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{R \Delta \ln(1 - \alpha)} \quad (1)$$

în care :

- α = gradul de conversie
- t = timpul
- T = temperatura absolută
- n = ordinul de reacție
- E = energia de activare a reacției

Operatorul Δ are semnificația cunoscută, anume indică efectuarea unei diferențe finite între valorile funcției asupra căreia este aplicat.

Ținând seama de forma ecuației (1) se observă imediat că ordinul de reacție n și energia de activare, E , reprezintă respectiv ordonata la origine și panta unei drepte în coordonatele :

$$X = \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{R \Delta \ln(1 - \alpha)} \text{ și } Y = \frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt}}{\Delta \ln(1 - \alpha)} \text{ și se pot calcula prin metoda celor mai mici pătrate.}$$

* dr. docent, catedra Chimie fizică și tehnologie electrochimică

Viteza de reacție $\frac{d\alpha}{dt}$ se poate citi pe curba DTG iar funcția $\ln(1 - \alpha)$ se calculează cu ușurință din curba TG a unei derivatograme.

Schema logică și programul de calcul

Schema logică a programului este reprezentată în figura 1.

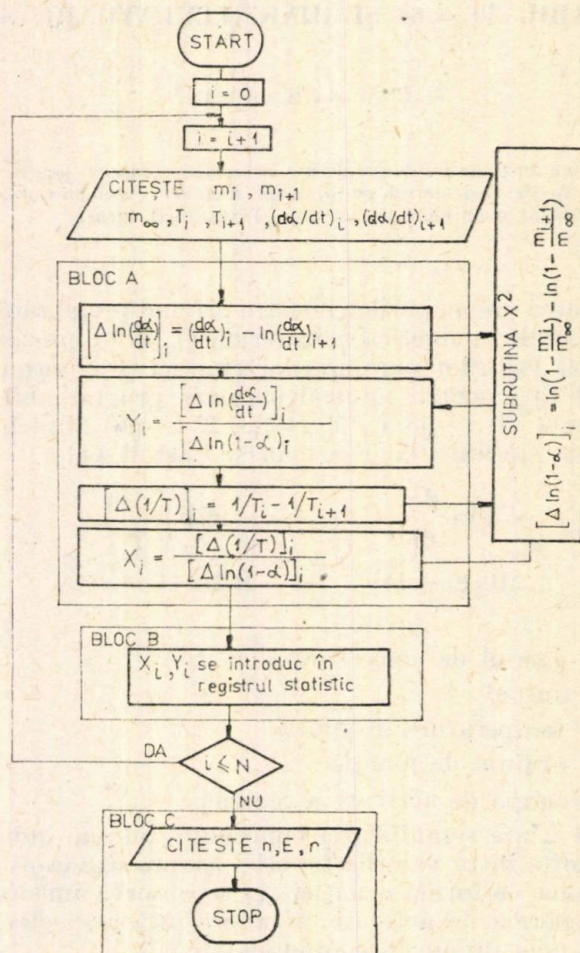


Fig. 1

Se observă că datele de intrare sînt:

m_i = scăderea de masă a probei la timpul t_i ;

T_i = temperatura absolută a probei la timpul t_i ;

$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i$ = viteza de reacție la timpul t_i ;

m_∞ = scăderea de masă a probei la sfîrșitul reacției.

Modul de introducere a datelor este următorul :

1° m_i	4° R/S	7° T_i	10° R/S	13° $(d\alpha/dt)_{i+1}$
2° RS	5° m_∞	8° R/S	11° $(d\alpha/dt)_i$	14° R/S
3° m_{i+1}	6° R/S	9° T_{i+1}	12° R/S	15° A
		16° B		
		17° RST		

Pentru claritate a fost specificată prin cifre ordinea operațiilor. După introducerea primelor trei perechi de valori m_i , m_{i+1} , T_i , T_{i+1} ; $(d\alpha/dt)_i$; $(d\alpha/dt)_{i+1}$ și calculul valorilor X_i , Y_i prin apăsare pe tasta A și introducerea datelor în registrul statistic prin apăsare pe tasta B, programul este readus la pasul O prin apăsare pe tasta RST, după care se introduc următoarele perechi de valori, s.a.m.d. Acest mod de operare a fost adoptat în scopul nelimitării numărului de date de intrare. Decizia asupra numărului de date ce vor fi introduse va fi luată de operator, deși pentru claritate în schema logică a fost introdus blocul de decizie caracterizat prin restricția $i \leq N$.

După epuizarea datelor de intrare disponibile, prin apăsare pe tasta C sînt afișate succesiv valorile ordinului de reacție n , a energiei de activare E și coeficientului de corelație γ al dreptei $y_i = f(X_i)$.

Calculatorul pentru care a fost scris programul (T.I.-66) are un registrul statistic în care este efectuată prelucrarea datelor prin metoda celor mai mici pătrate. Pentru calculatoare ce nu posedă un astfel de registrul statistic este necesară înlocuirea blocurilor B și C din schema logică (și a instrucțiunilor aferente din program) cu o secvență de program în care să fie realizată prelucrarea statistică a datelor.

În continuare redăm programul de calcul.

Program

000	STO	027 LN x	054 =	081 .	108 1
001	07	028 STO	055 -	082 9	109 -
002	R/S	029 12	056 SBR	083 8	110 RCL
003	STO	030 R/S	057 x ²	084 6	111 08
004	08	031 LN x	058 =	085 +/-	112 :
005	R/S	032 STO	059 STO	086 =	113 RCL
006	STO	033 13	060 15	087 PAU	114 09
007	09	034 R/S	061 R/S	088 PAU	115)
008	R/S	035 LBL	062 LBL	089 PAU	116 LN x
009	+	036 A	063 B	090 OP	117)
010	2	037 RCL	064 RCL	091 13	118 INVSBR
011	7	038 12	065 15	092 R/S	
012	3	039 -	066 x ^{1/2}	093 LBL	
013	=	040 RCL	067 RCL	094 x ²	
014	1/x	041 13	068 14	095 (	
015	STO	042 =	069 Σ+	096 (	
016	10	043 ÷	070 R/S	097 1	
017	R/S	044 SBR	071 LBL	098 -	
018	+	045 x ²	072 C	099 RCL	
019	2	046 =	073 OP	100 07	

020	7	047 STO	074 12	101 $\div$
021	3	048 14	075 PAU	102 RCL
022	=	049 RCL	076 PAU	103 09
023	1/x	050 10	077 PAU	104)
024	STO	051 —	078 $x \rightarrow t$	105 LN x
025	11	052 RCL	079 X	106 —
026	R/S	053 11	080 1	107 (

BIBLIOGRAFIE

1. V. Marcu E. Segal, Rev. Chim. (București), 28, 33, (1977); Termochim. Acta, 20, 211, (1977); 24, 178 (1978)
2. T. Coseac E. Segal, Buletinul Institutului Politehnic București, seria Chimie 49, 85 (1987)
3. E. Eftimie, E. Segal, Termochim. Acta, 111, 359 (1987); Buletinul Institutului Politehnic București, seria Chimie 50, 51 (1988)
4. E.S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 12, 394 (1958)

**TI 66 Program To Evaluate The Nonisothermal Kinetic Parameters Using the
Freeman — Carroll Method**

The authors present a T I 66 program for automatic working of the data in nonisothermal kinetics (Freeman — Carroll method).

STUDII DE VOLTAMETRIE CICLICA ASUPRA 1-AMINOANTRACHINONEI

MARIANA CIUREANU*

Sînt prezentate rezultatele unor studii efectuate prin metoda voltametriei ciclice asupra reducerii electrochimice a 1-amino-antrachinonei în dimetilsulfoxid. Urmărirea dependenței formei voltamogramelor de concentrație și viteza de baleiaj a permis să se tragă concluzii asupra mecanismului procesului de reducere.

Introducere

Reducerea electrochimică a antrachinonei și a derivaților săi a constituit obiectul a numeroase studii [1—10]. Dintre acestea, cele mai multe au fost consacrate diferențelor care apar între mecanismele de reducere ale acestor compuși în mediu aprotic și în prezența donorigilor de protoni [1—8]. În acest context, un interes deosebit îl prezintă derivații substituiți ai antrachinonei, conținînd substituenți donorigi de protoni. În cazul acestor compuși, chiar în mediu aprotic există posibilitatea apariției unor specii protonate, rezultate ca urmare a transferului inter- sau intramolecular de protoni; prezența acestor specii modifică aspectul voltamogramelor comparativ cu cele ale derivatului nesubstituit, determinînd apariția unor unde de reducere suplimentare.

Într-o lucrare anterioară [11] am prezentat un studiu sistematic asupra reducerii 2-aminoantrachinonei (AQ); cele 4 unde de reducere observate au fost atribuite formării radicalului semichinonic ($AQ^{\cdot-}$), dianionului (AQ^{2-}) și speciilor protonate respective ($AQH^{\cdot}$) și (AQH^-). Radicalul $AQH^{\cdot}$ apare prin reducerea unei specii protonate AQH^+ , rezultată prin transfer intermolecular de proton. În cazul 1-aminoantrachinonei, este de așteptat ca voltamogramele să reflecte existența unei competiții între speciile apărute prin transfer inter- și intramolecular de protoni.

Parte experimentală

Măsurătorile electrochimice au fost făcute folosind un potențostat Princeton M173 echipat cu un generator de funcții VLF Radelkis și un înregistrator x—y ENDIM 620 02. Electrocul de lucru și contraelectrocul au fost de platină, în timp ce electrocul de referință a fost de tipul Ag/AgBr. Toate măsurătorile au fost făcute în dimetilsulfoxid (DMSO) de puritate spectrală; ca electrolit suport s-au folosit perclorat de tetrabutilamoniu 0,05 M și bromură de tetrametilamoniu 0,05M. Concentrația depolarizantului a fost variată în domeniul 1—9 mM. Înaintea fiecărui experiment s-a barbotat în soluție azot uscat. Viteza de baleiaj s-a variat între 3×10^{-3} și 7×10^{-1} Vs⁻¹.

* Șef lucrări dr., cat edra Chimie fizică și tehnologie electrochimică

Rezultate

În figurile 1a, 1b, 1c, 1d sint prezentate cîteva voltamograme ciclice tipice, înregistrate pentru compusul studiat la mai multe concentrații. Se poate observa că aspectul general al voltamogramei se modifică apreciabil la creșterea concentrației. Pentru soluții foarte diluate ($c \sim 1 \text{ mM}$)

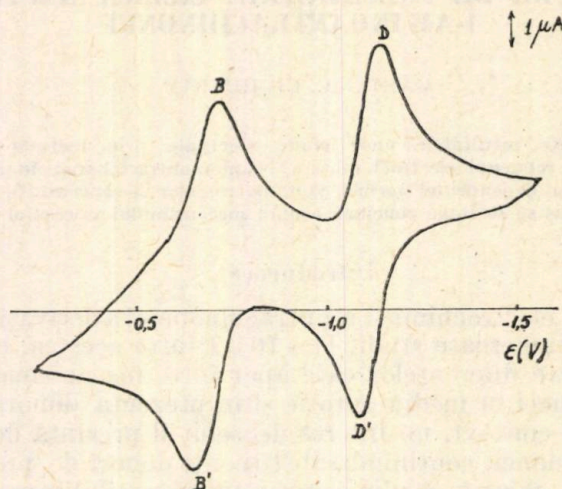


Fig. 1 a

$c = 1,19 \text{ mM}$

Fig. 1 (a, b, c, d) — Cazuri tipice de voltamograme ciclice înregistrate pentru soluții de diverse concentrații ($v = 0,08 \text{ Vs}^{-1}$) — primul ciclu; --- al doilea ciclu; ... al treilea ciclu

alura generală a voltamogramei este asemănătoare cu cea obținută în cazul antrachinonei nesubstituite, prezentînd doar două unde de reducere, notate prin *B* și *D*. În soluții ceva mai concentrate (3–4 mM), aspectul voltamogramei se schimbă (figura 1b): în primul ciclu apar două unde noi, a căror intensitate scade în ciclurile următoare. Dintre acestea, unda *A* este dispusă la potențiale mai pozitive decît *B*, iar unda *C* este situată între *B* și *D*. Simultan cu scăderea undelor *A* și *C*, după primul ciclu se observă creșterea undei *E*, dispusă la potențiale mai negative decît *B*.

În soluții de concentrații mai mari (5–6 mM) scăderea intensității undei *A* după primul ciclu, în favoarea undelor *B* și *E*, este mai puțin evidentă (figura 1c); în soluții foarte concentrate (9 mM), în voltamogramă se observă practic numai maximele undelor *A* și *D*.

Tabelul I prezintă principalele caracteristici ale undelor observate: potențialele catodice ε , diferența potențialelor maximelor anodic și catodic $\Delta\varepsilon$, panta dependenței ε - $f(\log V)$. În cazul undelor *C* și *E*, datorită intensității mici și parțialei suprapuneri cu undele învecinate, nu s-au putut preciza decît pozițiile maximelor catodice.

În cazul undei *A*, studiul variației potențialului catodic cu logaritmul vitezei de baleiaj (V) a indicat o dependență liniară, cu panta apropiată de 30 mV per decadă, ceea ce arată că procesul de transfer de sarcină este quasireversibil (figura 2). Pentru unda *B*, panta dreptei ε - $f(\log V)$

este nulă, indicînd că transferul de sarcină corespunzător este reversibil. În cazul unde D , dependența ϵ - $f(\log V)$ prezintă două porțiuni distincte, avînd pante diferite: prima porțiune situată în domeniul vitezelor de baleiaj mici, are o pantă mai mică de 30 mV per decadă, în timp ce cea de a doua prezintă o pantă mai ridicată. O astfel de variație, indicînd o modificare a caracterului procesului de la reversibil la ireversibil, este

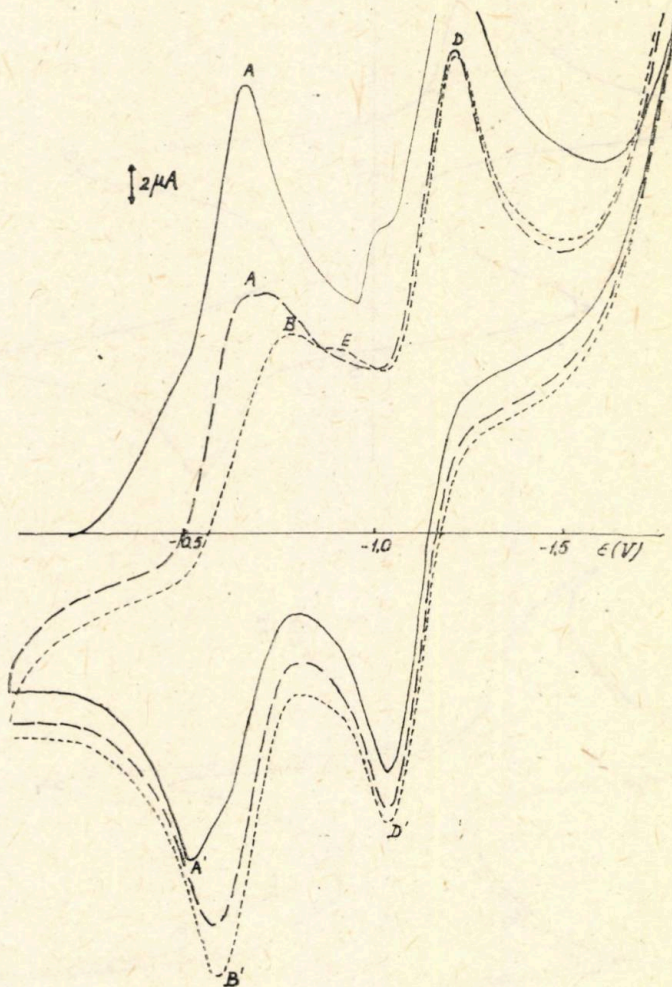


Fig. 1b
 $c = 4,48 \text{ mM}$

caracteristică pentru un transfer de sarcină urmat de o reacție chimică reversibilă. Această idee este susținută și de observația că pentru unda D , funcția intensității de curent $i/V^{1/2}$ prezintă o variație la creșterea vitezei de baleiaj.

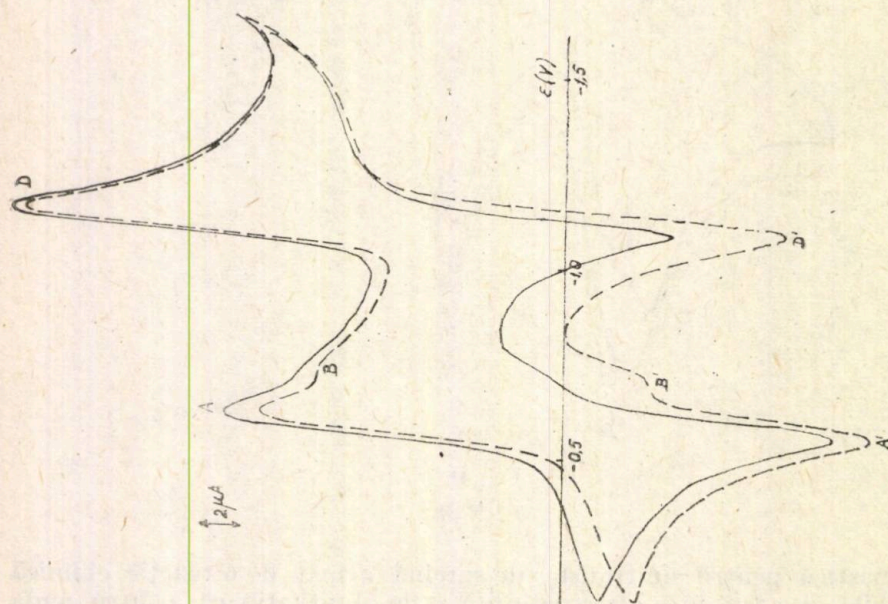


Fig. 1c
 $c = 5,98 \text{ mM}$

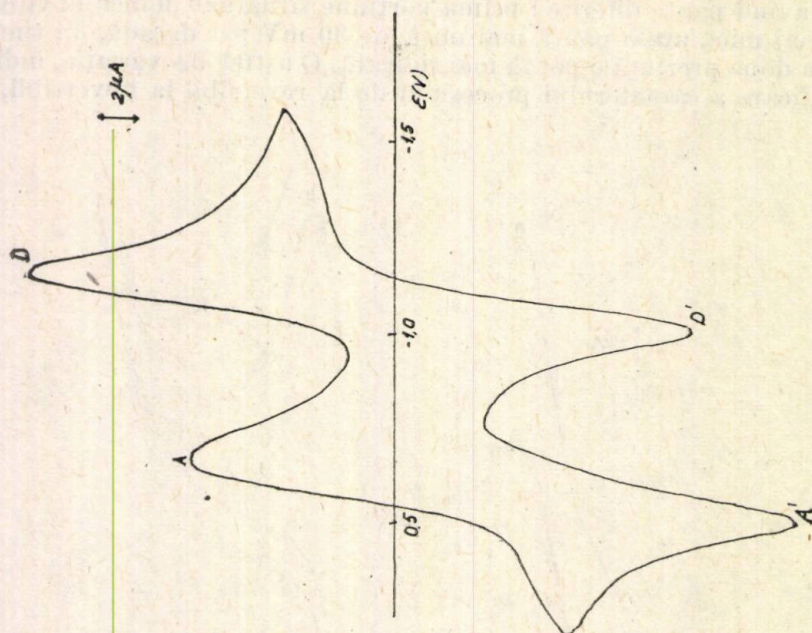


Fig. 1d
 $c = 8,9 \text{ mM}$

Tabelul 1

Caracteristici ale undelor A, B, C, D, E, în voltamogramele 1-aminoantrachinonei

Unda	$-\varepsilon^*(V)$	$\Delta\varepsilon^*(V)$	$-\frac{d\varepsilon}{d(\log V)}(V)$
A	0,63	0,070	0,032
B	0,76	0,070	0,0
C	1,00	—	—
D	1,17	0,065	0,012(0,072)**
E	0,89	—	—

* Valori determinate la o viteză de baleiaj de $0,036Vs^{-1}$ ** Sînt prezentate pantele ambelor porțiuni ale dependenței $\varepsilon - f(\log V)$; valoarea din paranteză este cea determinată la viteze mari de baleiaj.

Discuții

Sistemul care formează obiectul studiului nostru a fost reprezentat în schema II, în care s-au folosit notațiile din schema I, precum și cele utilizate în lucrarea anterioară [11].

ε_A , ε_B , ε_C , ε_D , sînt potențialele diverselor cupluri redox, iar K_1 , K_2 , K_3 sînt constantele de echilibru ale reacțiilor de transfer protonic.

Așa cum era de așteptat, comportarea 1-aminoantrachinonei prezintă importante similitudini cu cea a 2-aminoantrachinonei, studiată într-o lucrare anterioară [11]; ea și la acest compus, existența a numai două unde de reducere (B, D) în soluții foarte diluate arată că singurele procese care apar la concentrații mici sînt reducerea moleculei neutre, cu formarea anion-radicalului semichinonic $AQ^{\cdot-}$, urmată de un nou transfer de sarcină monoelectronic, conducînd la formarea dianionului AQ^{2-} . Prezența anion-radicalului $AQ^{\cdot-}$ în soluții diluate a fost identificată folosind spectroscopia RES. O comparație a poziției undeii B pentru 1-aminoantrachinonă și 2-aminoantrachinonă indică un potențial de reducere mai pozitiv pentru prima ($-0,73V$), decît pentru cea de a doua ($-0,85V$). Această diferență poate fi explicată luînd în considerare formarea unei punți de hidrogen intramoleculare $O...HN$, deci participarea cu o pondere apreciabilă a structurii II. Această idee este susținută de calculele de structură electronică efectuate prin metoda PPP[9]: energia primei orbitale moleculare vacante este ceva mai scăzută pentru II decît pen-

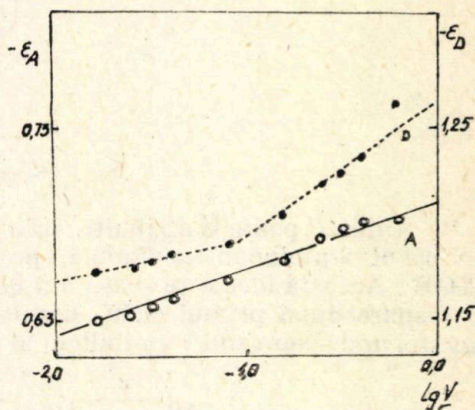
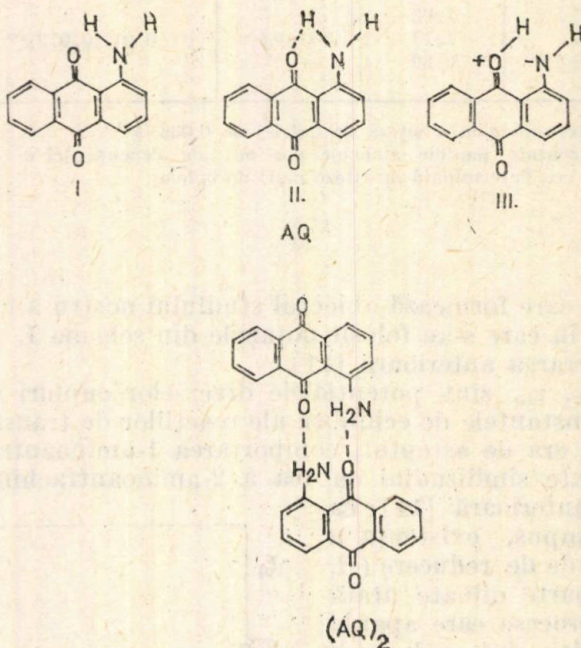


Fig. 2 — Dependența potențialelor undeii A (—) și D (---) de viteza de baleiaj

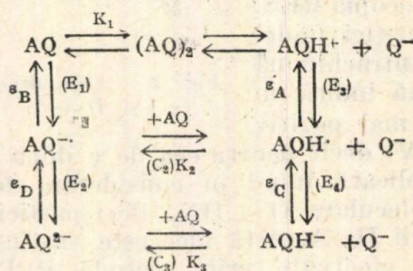
tru I (fără ca diferența să fie suficientă pentru a sugera unde de reducere separate pentru I și II).

Apariția, în soluții mai concentrate, a unei *A* poate fi atribuită reducerii unei specii protonate (AQH^+), rezultată ca urmare a unui transfer intermolecular de proton [3]; faptul că intensitatea unei *A* crește pe seama unei *B*, odată cu mărirea concentrației sugerează posibilitatea ca transferul să aibe loc prin intermediul unui dimer $(AQ)_2$, format prin punți de hidrogen intermoleculare.



Schema I

Unda *C* poate fi atribuită, prin analogie cu unda similară observată în cazul 2-aminoantrachinonei, procesului de reducere a radicalului $AQH\cdot$. Această idee este susținută de faptul că la concentrații mici, unda *C* dispăre după primul ciclu, simultan cu unda *A*. Intensitatea mică a acestei unde reprezintă un indiciu al instabilității speciei protonate $AQH\cdot$.



Schema II

În ceea ce privește unda E , atribuirea sa este dificilă. Dat fiind că această undă nu are un corespondent în cazul 2-aminoantrachinonei, considerăm că ea ar putea fi atribuită reducerii formei III; calculele de structură electronică efectuate prin metoda SCF PPP susțin această idee, indicind o valoare sensibil mai ridicată pentru energia primei orbitale vacante a formei III, comparativ cu I. Diferența este suficient de mare pentru a prevedea o undă de reducere separată pentru III, dispusă la potențiale mai negative decât cea corespunzând reducerii lui I [9]. Faptul că unda E crește atunci când A scade ar putea fi rezultatul competiției între speciile apărute prin transfer inter- și intramolecular de protoni.

Un aspect interesant de discutat îl constituie variația observată potențialului undei D cu viteza de baleiaj: modificarea caracterului undei de la reversibil la ireversibil este caracteristică pentru un proces de transfer de sarcină urmat de o reacție chimică reversibilă. Considerăm că această reacție ar putea fi transferul unui proton de la specia protonată AQH^+ la dianionul AQ^{2-} :

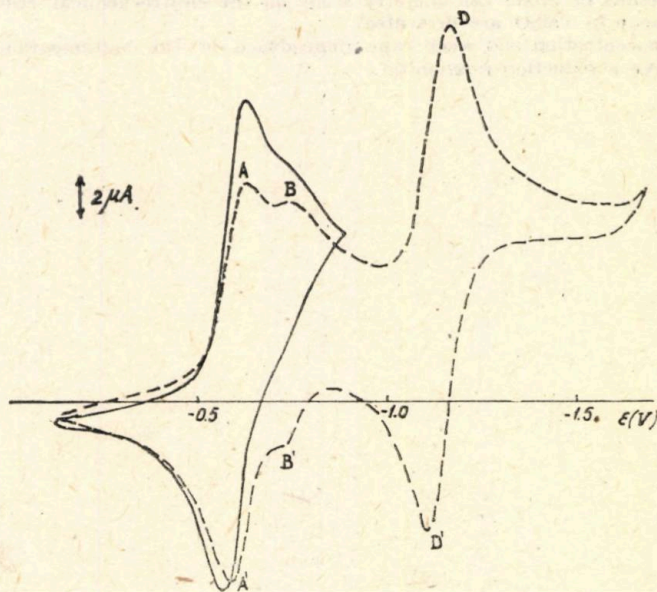
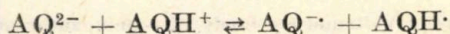


Fig. 3 — Voltamograme ciclice înregistrate la $V = 0,032 \text{ Vs}^{-1}$ pentru o soluție cu $c = 5,98 \text{ mM}$; a) înregistrare efectuată în domeniul $-0,1 - (-0,9) \text{ V}$; b) (...) înregistrare efectuată în domeniul $-0,1 - (-1,7)$.

Un argument în favoarea acestei reacții este prezentat în figura 3; se poate observa că, dacă scanarea se oprește la un potențial mai pozitiv decât E_D , după primul ciclu nu se mai observă scăderea undei A .

BIBLIOGRAFIE

1. R.L. Edsberg, D. Eichlin, J.J. Garis, *Anal. Chem.* 25, 798 (1953).
2. D.E. Austen, P.H. Given, D.J.E. Ingram, M. E. Peover, *Nature*, 182, 1784 (1958).
3. P.H. Given M.E. Peover, *J. Chem. Soc.*, 1960, 385.
4. V.D. Bezuglii, L.V. Tschodina, V.A. Tschapovalov, A.F. Korunova, D.I. Fain, *J. Obsch. Khim.*, 48, 2086 (1978).
5. R. Samuelson, M. Sharp, *Electrochim. Acta*, 23, 315 (1978).
6. S.D. Popescu E. Barbacaru, *Analyt. Lett.* 18, A8, 947 (1985).
7. V.A. Tschapovalov, V.D. Bezuglii, *J. Obsch. Khim.*, 46, 2307 (1976); V.D. Bezuglii, V.A. Tschapovalov, V.I. Fain, *J. Obsch. Khim.*, 46, 2296 (1976).
8. R.M. Wightman, J. Cockrell, R.W. Murray, J. N. Burnett, S.B. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 2563 (1976).
9. V.D. Bezuglii, V. A. Tschapovalov, D.I. Fain, *J. Obsch. Khim.*, 46, 691 (1976)
10. S.D. Popescu, *Analyt. Lett.*, 12, B15, 1565 (1979).
11. M. Ciureanu, M. Constantinescu, A. Meghea, *Rev. Roumaine Chim.*, 34, 1491 (1989)

Cyclic Voltammetry Study of 1-aminoanthraquinone

The results of cyclic voltammetry study on the electrochemical reduction of 1-aminoanthraquinone in TMSO are presented.

The concentration and sweep rate dependence of the voltamogramme pattern are used to derive a reduction mechanism.

MECANISMUL ELECTRODEPUNERII ZINCULUI DIN ELECTROLIȚI ALCALINI DE CIANURĂ

TEODORA BADEA, MARIA NICOLA, V. BRÎNZOI*

Lucrarea prezintă studii de polarizare catodică a zincului în soluții alcaline de cianură în funcție de concentrația componentilor de bază (ZnO , NaCN și NaOH) cu determinarea pantelor Tafel, ordinelor de reacție și propunerea unui mecanism de reacție. Specia activă electrochimică este ionul complex Zn(CN)_4^{2-} care trece prin trei etape succesive: disociere chimică, urmată de două etape de transfer monoelectronic cu descărcarea și disocierea intermediarului adsorbit $[\text{Zn(CN)}_2]_{\text{ads}}$ ca etapă determinantă de viteză.

Studiile fundamentale privind electrochimia depunerii și dizolvării zincului sînt axate, în special, pe soluția de zincăți alcalini [1—8], legat desigur, de interesul pe care-l prezintă bateriile reîncărcabile pe bază de zinc. Electrodepunerea zincului din alți electroliți, inclusiv din electroliți pe bază de cianură, este abordată mai ales sub aspect tehnologic, urmărindu-se influența compoziției electrolitului asupra randamentului de curent și morfologiei depunerii.

Prezenta lucrare își propune studiul influenței concentrației componentilor de bază ai electrolitului de zincare conținînd cianură (ZnO , NaOH , NaCN) asupra polarizației catodice cu determinarea pantelor Tafel, a ordinelor de reacție și propunerea unui mecanism de reacție.

Metoda experimentală

Trasarea curbelor de polarizare s-a efectuat cu un potențiostat Radelkis OH-405, în regim cvasi-staționar cu trepte de 30 mV/minut.

Electrozii de lucru au fost confecționați din zinc pur (99,99%) cu suprafața de 0,5 cm²; au fost pregătiți prin șlefuire cu șmirghel 3/0 și apoi lustruiți anodic timp de 10 minute în soluție 2 M KOH la o densitate de curent de 2,5 mA/cm². Un tratament final al electrodului a fost efectuat în celula de polarizare; el a constat într-o reducere electrochimică în soluții 0,1 M KOH la o densitate de curent de 50 mA/cm² timp de 8 minute. Acest tratament înaintea măsurărilor a fost necesar pentru obținerea de date reproductibile.

* Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. chim., catedra Chimie fizică aplicată și tehnologie electrochimică

Celula de polarizare de capacitate 100 cm³ era prevăzută cu spațiile anodic și catodic separate printr-o frită poroasă. Contraelectrodul, confecționat din Pt, a avut suprafața de 3 cm².

Soluțiile au fost preparate din reactivi chimici puri și apă bidistilată; înaintea măsurărilor au fost deaerate prin barbotare de azot purificat timp de o oră. S-a lucrat la temperatura constantă de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Ca electrod de referință s-a folosit electrodul de calomel saturat (ECS) față de care sint raportate potențialele în lucrare.

Rezultate experimentale

Figurile 1, 2 și 3 prezintă curbele de polarizare catodică ale zincului în funcție de compoziția electrolitului. Curbele au fost trasate pînă la potențialul de -2 a $-2,5$ V/ECS, ceea ce implică și domeniul de degajare

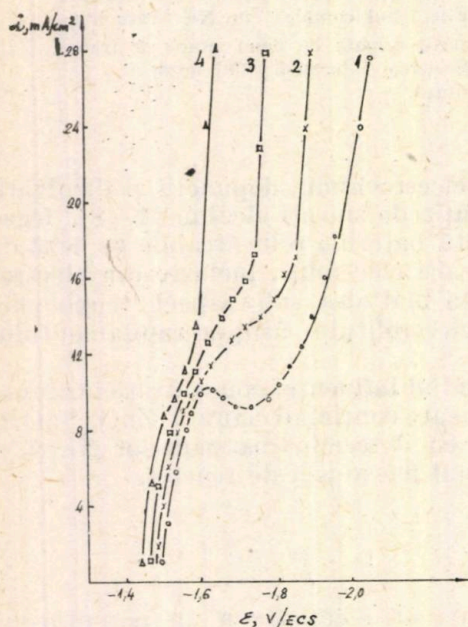


Fig. 1 — Curbele catodice de polarizare ale zincului în soluții alcaline: 100 g/l NaOH, 30 g/l NaCN — în funcție de concentrația în ZnO: 1—0,05 M; 2—0,1 M; 3—0,15 M; 4—0,3 M.

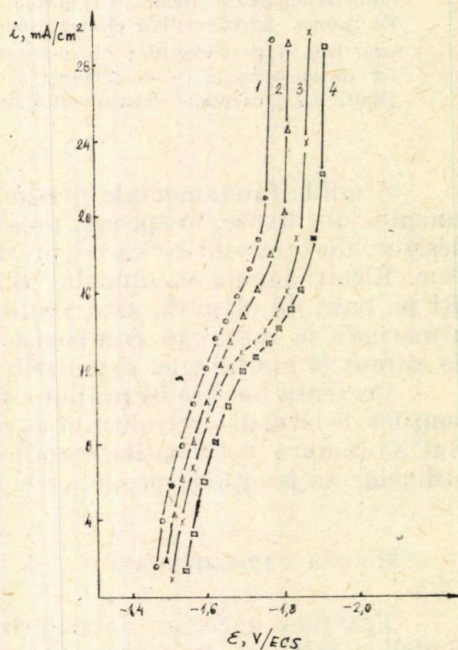


Fig. 2 — Curbele catodice de polarizare ale zincului în soluții alcaline în funcție de concentrația NaCN: 1—10 g/l; 2—20 g/l; 3—30 g/l; 4—40 g/l. (compoziție constantă în ZnO — 0,1 M și NaOH — 100 g/l).

al hidrogenului. Pe toate curbele se observă o diferențiere netă a domeniilor de potențial corespunzătoare celor două procese catodice, depunerea zincului și degajarea hidrogenului, ceea ce înseamnă că pe un domeniu limitat de potențiale singura reacție catodică va fi descărcarea zincului.

Acest fapt este în acord cu datele experimentale ale altor lucrări [3, 9] conform cărora contribuția reacției de degajare a hidrogenului la curentul catodic este neglijabilă.

Creșterea concentrației în zinc a electrolitului are ca efect deplasarea curbelor de polarizare spre valori mai pozitive de potențial (fig. 1) în timp ce creșterea concentrației de cianură are efect opus (fig. 2). Concentrația NaOH nu influențează curbele de polarizare (fig. 3).

Dependența $\varepsilon - \log i$ (fig. 4) a permis calculul pantelor Tafel pentru cele două procese catodice, găsindu-se $b_{-,Zn^{2+}} = -115 \pm 5$ mV și respectiv $b_{-,H^+} = -200 \pm 2$ mV.

Determinarea ordinelor de reacție în raport cu diferiți componenți ai soluției, $n_{-,Zn^{2+}}$, n_{-,CN^-} , n_{-,OH^-} , a fost făcută cu ajutorul diagramelor din figurile 5, 6 și 7 în acord cu relațiile:

$$n_{-,Zn^{2+}} = \left[\frac{\delta \log i}{\delta \log [Zn^{2+}]} \right]_{\varepsilon, [OH^-], [CN]} = +1,14 \quad (1)$$

$$n_{-,CN^-} = \left(\frac{\delta \log i}{\delta \log [CN^-]} \right)_{\varepsilon, [Zn^{2+}], [OH^-]} = -0,93 \quad (2)$$

$$n_{-,OH^-} = \left(\frac{\delta \log i}{\delta \log [OH^-]} \right)_{\varepsilon, [Zn^{2+}], [CN]} = 0 \quad (3)$$

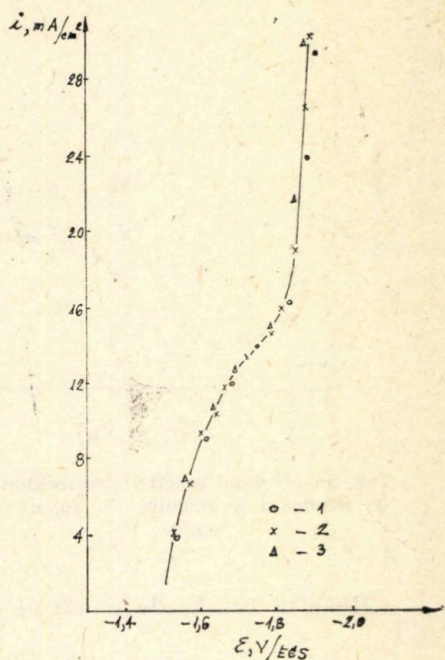


Fig. 3 — Curbele catodice de polarizare a zincului în soluții alcaline în funcție de concentrația NaOH: 1 — 50 g/l; 2 — 100 g/l 3 — 150 g/l (compoziție constantă în ZnO — 0,1 M și NaCN — 30 g/l).

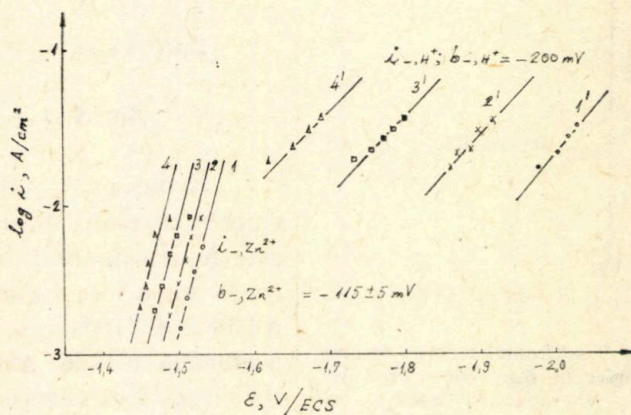


Fig. 4 — Dependența $\log i - \varepsilon$ în funcție de concentrația ZnO: 1 — 0,05 M; 2 — 0,1 M; 3 — 0,15 M și 4 — 0,3 M (compoziție constantă în NaOH — 100 g/l și NaCN — 30 g/l); $T = 298$ K.

Mecanismul depunerii catodice a zincului

Zincul se află în soluție sub forma a doi ioni complecși: $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ și $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$. Deoarece conform rezultatelor obținute ordinul de reacție în raport cu ioni OH^- este egal cu zero, trebuie să admitem că specia activă electrochimic este ionul complex de cianură, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$.

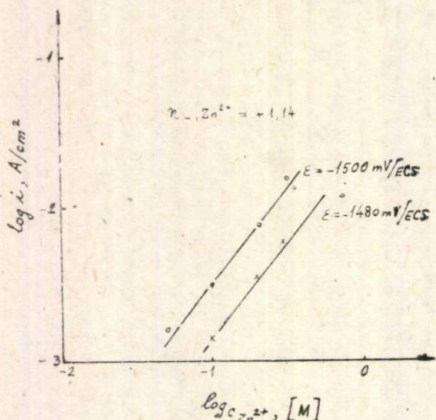


Fig. 5 — Ordinul reacției electrochimice de depunere a zincului, în raport cu $\text{C}_{\text{Zn}^{2+}}$.

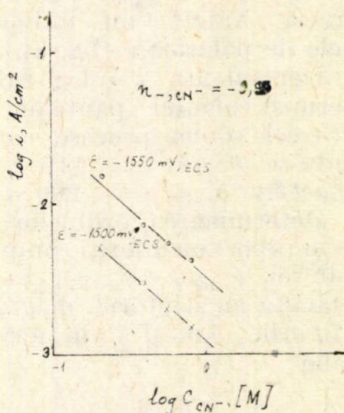
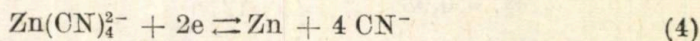


Fig. 6 — Ordinul reacției electrochimice de depunere a zincului, în raport cu C_{CN^-} .

Reacția totală de electrod este :



Deci mecanismul posibil trebuie să implice trepte consecutive de disociere a ionului complex și de transfer de sarcină :

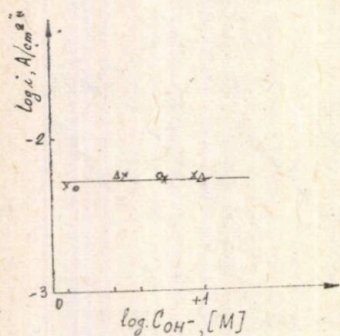
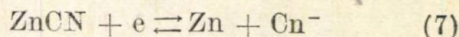
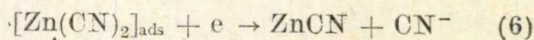
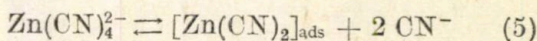


Fig. 7 — Ordinul reacției electrochimice de depunere a zincului, în raport cu C_{OH^-} .

Ecuația (5) este o reacție de echilibru chimic, rapidă. Ionul monoîncărcat, Zn^+ , este foarte instabil în soluții apoase, existența lui a fost măsurată ca fiind de ordinul a 100 μsec [10], ceea ce indică etapa (7) de asemenea rapidă. Astfel etapa determinată de viteză este reacția (6).

Pentru etapele electrochimice (6) și (7) se pot scrie ecuațiile Butler-Volmer [11]:

$$i_6 = k_6 \cdot a_{\text{ZnCN}} \cdot a_{\text{CN}^-} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_6 F \varepsilon}{RT}\right) - k_{-6} \cdot a[\text{Zn(CN)}_2]_{\text{ads}} \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha_6)F \varepsilon}{RT}\right] \quad (8)$$

$$i_7 = k_7 \cdot a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{CN}^-} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_7 F \varepsilon}{RT}\right) - k_7 \cdot a_{\text{ZnCN}} \exp\left[-\frac{(1-\alpha_7)F \varepsilon}{RT}\right] \quad (9)$$

cu densitățile curenților de schimb:

$$\begin{aligned} i_{0,6} &= k_6 \cdot \bar{a}_{\text{ZnCN}} \cdot \bar{a}_{\text{CN}^-} \exp\left(\frac{\alpha_6 F \varepsilon_e}{RT}\right) = \\ &= k_{-6} \cdot \bar{a}_{[\text{Zn(CN)}_2]_{\text{ads}}} \exp\left[-\frac{(1-\alpha_6)F \varepsilon_e}{RT}\right] \end{aligned} \quad (10)$$

și

$$i_{0,7} = k_7 \cdot \bar{a}_{\text{Zn}} \cdot \bar{a}_{\text{CN}^-} \exp\left(\frac{\alpha_7 F \varepsilon_e}{RT}\right) = k_{-7} \cdot \bar{a}_{\text{ZnCN}} \exp\left[-\frac{(1-\alpha_7)F \varepsilon_e}{RT}\right] \quad (11)$$

în care a = activitatea la echilibru ($\varepsilon = \varepsilon_e$).

Notînd:

$$A = \frac{\bar{a}_{[\text{Zn(CN)}_2]_{\text{ads}}}}{\bar{a}_{[\text{Zn(CN)}_2]_{\text{ads}}}}; \quad B = \frac{a_{\text{ZnCN}}}{\bar{a}_{\text{ZnCN}}}; \quad C = \frac{a_{\text{CN}^-}}{\bar{a}_{\text{CN}^-}}; \quad D = \frac{a_{\text{Zn}}}{\bar{a}_{\text{Zn}}} \quad a=1$$

ecuațiile 8 și 9 devin:

$$i_6 = i_{0,6} \left\{ B \cdot C \exp\left(\frac{\alpha_6 F \eta}{RT}\right) - A \exp\left[-\frac{(1-\alpha_6)F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (12)$$

$$i_7 = i_{0,7} \left\{ C \cdot \exp\left(\frac{\alpha_7 F \eta}{RT}\right) - B \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha_7)F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (13)$$

Pentru polarizații catodice mari, primul termen al ecuațiilor exponențiale Butler-Volmer devine neglijabil în raport cu al doilea și viteza procesului catodic va fi:

$$i_6 = -i_{0,6} A \exp\left[-\frac{(1-\alpha_6)F \eta}{RT}\right] \quad (14)$$

$$i_7 = -i_{0,7} B \exp\left[-\frac{(1-\alpha_7)F \eta}{RT}\right] \quad (15)$$

Pentru un mecanism cu transfer consecutiv de sarcină, curentul total este dat de suma curenților parțiali, adică :

$$i_{-\text{Zn}^{2+}} = i_6 + i_7 \quad (16)$$

În condiții staționare ;

$$\frac{d[a_{\text{Zn}(\text{CN})_2}]_{\text{ads}}}{dt} = \frac{i_6}{z_6 F} - \frac{i_7}{z_7 F} = 0 \quad (17)$$

Combinând ecuațiile (14) și (15) cu (17) se obține :

$$B = \frac{i_{0,6}}{i_{0,7}} A \exp \left[- \frac{(\alpha_6 - \alpha_7) F \eta}{RT} \right] \quad (18)$$

care introdus în (16) conduce la ecuația cinetică pentru descărcarea zincului din soluții alcaline de cianură :

$$i_{-\text{Zn}^{2+}} = -i_{0,6} A \left\{ \exp \left[- \frac{(1 - \alpha_6) F \eta}{RT} \right] + \exp \left[\frac{(\alpha_6 + \alpha_7) F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (19)$$

Pentru $\alpha_6 = \alpha_7 = 0,5$ și $T = 298 \text{ K}$ se găsesc următorii parametri cinetici :

$$b_{-\text{Zn}^{2+}} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log |i_{-\text{Zn}^{2+}}|} \right)_{a_{\text{Zn}(\text{CN})_2}, a_f} = - \frac{2,303 RT}{(1 - \alpha_6) F} = -118,3 \text{ mV} \quad (20)$$

și

$$n_{-\text{Zn}^{2+}} = \left(\frac{\partial \log |i_{-\text{Zn}^{2+}}|}{\partial \log [\text{Zn}^{2+}]} \right)_{a_f, \varepsilon} = +1 \quad (21)$$

Astfel panta Tafel, $b_{-\text{Zn}^{2+}}$, și ordinul de reacție în raport cu ioni Zn^{2+} , $n_{-\text{Zn}^{2+}}$, calculate pe baza mecanismului propus concordă foarte bine cu cele determinate experimental (tabelul 1), ceea ce confirmă mecanismul admis pentru depunerea catodică a zincului din soluții alcaline de cianură.

Tabelul 1

Parametrii cinetici la depunerea zincului din soluții alcaline de cianură ($T=298\text{K}$)

Parametrul	Calculat	Experimental
Panta Tafel, $b_{-\text{Zn}^{2+}}$, mV	-118,3	-115 ± 5
Ordinul de reacție $n_{-\text{Zn}^{2+}}$	+1	1,14
$n_{-\text{OH}^-}$	-	0
$n_{-\text{CN}^-}$	-	-0,93

Concluzii

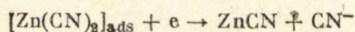
Pe baza analizei curbelor de polarizare catodică s-a arătat că depunerea zincului din băi alcaline de cianură se realizează cu participarea ionului complex $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ care trece prin trei etape succesive: disociere chimică urmată de 2 etape de transfer de sarcină monoelectronic, cu descărcarea și disocierea intermediarului adsorbit $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, ca etapă determinantă de viteză.

BIBLIOGRAFIE

1. N.A. Hampson, G.A. Herdman, R. Taylor, J. Electroanal. Chem., 25, 9 (1960).
2. T.P. Dirkse, N.A. Hampson, Electrochim. Acta, 17, 113 (1972)
3. J.O'M Bockris, Z. Nagy, A. Damjanovic, J. Electrochem. Soc., 119, 285 (1972).
4. Z. A., Payne A. J. Bard, J. Electrochim. Soc., 119, 1605 (1972)
5. A.R. Despic, D. Joranovic, T. Rakic, Electrochim. Acta, 21, 63 (1976)
6. T.P. Dirkse, J. Electrochem. Soc., 126, 541 (1979)
7. C. Cachet, Z. Chami, R. Wiart, Electrochem. Acta, 32, 465 (1987)
8. I. Epelboin, M. Ksouri, R. Wiart, Faraday Symp. Chem. Soc., 12, 115 (1978)
9. Z.A. Iofa, L.V. Konilev, V.I. Bagotskii, Zh. Fiz. Khim, 35, 1571 (1961)
10. D. Meyerstein, W.A. Milac, J. Phys. Chem. 72, 784 (1968)
11. J. O'M Bockris, A.K. Reddy, Modern Electrochemistry, vol. 2, p. 1190 Macdonald, London, 1970

The Mechanism of the Zinc Electrodeposition from Cyanide Alkaline Solution

The cathodic polarization of zinc in cyanide alkaline solutions was studied at different concentrations of ZnO , NaCN , NaOH . The kinetic parameters: Tafel slopes and reaction orders were obtained. A three-step mechanism consistent with the kinetic data is suggested. It consist of the cyanide complex— $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ followed by two consecutive reactions of a single charge transfer. The rate determining step is:



SINTEZA SĂRII REINECKE DINTR-O SOLUȚIE REZIDUALĂ CROM ACETICĂ

IOANA JITARU, CORNELIA GURAN, MAGDALENA DINCULESCU, MARIANA BICHER, GH. NEDELCU *

În lucrare este prezentat un procedeu de laborator pentru obținerea sării Reinecke folosind ca materie primă o soluție reziduală crom-acetică. Puritya produsului a fost verificată prin analiză chimică elementară, spectre electronice, spectre de vibrație și analiză termică.

Lucrarea face parte dintr-un studiu mai larg care urmărește valorificarea integrală a cromului din soluțiile reziduale provenite din industria acidului acetic sub forma unor săruri de crom (III).

Soluția reziduală utilizată provine din instalația de purificare a acidului acetic tehnic (unde CrO_3 are rol catalitic în procesul de oxidare a acetaldehidei la acid acetic).

În lucrări anterioare [1, 2] au fost descrise două procedee de valorificare a cromului din soluția reziduală sub forma sulfatului de crom (III) violet și respectiv a alaunului de crom.

Obiectul prezentei cercetări îl constituie elaborarea unui procedeu de laborator de obținere a sării Reinecke folosind ca materie primă aceeași soluție reziduală crom acetică.

Sarea Reinecke, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ (sarea de amoniu a acidului diaminotetratiociano Cr(III) — acid Reinecke) este o substanță cristalină de culoare roșie rubinie, ușor solubilă în apă și alcool și insolubilă în eter etilic absolut.

Structura cristalină a reineckatului de amoniu a fost mult studiată [3].

Solvoliza $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ (înlocuirea unor grupări NCS^- cu solvenți apoși sau neapoși) a făcut obiectul multor lucrări [3, 4].

De asemenea, studiul termogravimetric al reineckatului de amoniu [5] a pus în evidență domeniile de stabilitate termică și mecanismul de piroliză. Produsul final al pirolizei este Cr_2O_3 care rezultă în proporții stoechiometrice la $650-700^\circ\text{C}$.

Spectrele IR au pus în evidență coordinarea celor două grupări CNS prin atomul de azot (grupări izotiocianat) [6-8].

* Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr.,
catedra Chimie și tehnologie anorganică

Datorită unor proprietăți fizico-chimice deosebite :

- compoziție chimică bine definită
- masă moleculară mare
- stabilitate chimică și termică relativ ridicată
- stabilitate scăzută în solvenți apoși, sarea lui Reinecke este utilizată în determinări calitative și cantitative ale unor metale grele sau ale unor baze N-organice. Astfel, sarea Reinecke este utilizată în analiza farmaceutică (dozarea alcaloizilor [9], tiamine [10], amine simpatomimetice [11], etc.).

Procedeele tehnologice de obținere a sării Reinecke descrise de literatura de specialitate folosesc ca materie primă fie $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, fie oxidul hidratat de Cr(III) [12, 13].

Datorită tendinței ridicate de solvoliză a compuşilor de Cr(III), în toate procedeele, se evită reacțiile în soluție apoasă sau în solvenți polari și se utilizează reacții în topitură (reacția dintre oxidul hidratat de Cr(III), sulfocianură de amoniu și amoniac sau reacția dintre dicromat de amoniu și sulfocianură de amoniu).

În aceste condiții însă, procedeele de obținere a sării Reinecke sînt mari consumatoare de energie.

În plus, executarea reacțiilor în topitură pornind de la dicromat de amoniu duce la obținerea unui produs de puritate scăzută (impurificare cu sare Morland) la dificultăți legate de purificare și deci la obținerea unor randamente mai scăzute.

Un procedeu [14] care elimină cîteva din aceste neajunsuri este cel care utilizează ca materii prime : anhidrida cromică tehnică, soluție de sulfocianură de amoniu 50—60 % și soluție amoniac 25 %. Reacția se execută la temperatură joasă (105—125°C) care împiedică formarea sării Morland. Se obțin randamente de 70—80 % și produsul are o puritate de min. 96 %.

Rezultate și discuții

Înlocuirea dicromatului de amoniu, produs cu preț de cost ridicat cu oxid de crom (III) hidratat devine rentabilă mai ales cînd, pentru obținerea $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se utilizează deșeuri nevalorificate.

În acest sens, prezenta lucrare propune un procedeu de laborator pentru obținerea sării Reinecke dintr-o soluție reziduală crom acetică, procedeu care cuprinde două etape mari :

1. Obținerea din soluția reziduală a oxidului hidratat de crom (III);
2. Obținerea sării Reinecke din oxidul hidratat de crom (III).

Prima etapă a procedeuului — izolarea oxidului hidratat de crom este absolut necesară deoarece în soluțiile reziduale îmbătrînite, Cr(III) este blocat sub forma unor acetati complecși solubili, foarte stabili, care nu s-au putut distruge decît în mediu de acid clorhidric. Din soluțiile clorhidrice s-a precipitat oxidul de crom hidratat care la rîndul lui poate constitui materia primă pentru obținerea unor compuşii de Cr(III) (sulfați și alauni de crom [1, 2], acetati de crom, cromiți) sub forma cărora este posibilă valorificarea acestor soluții reziduale.

Cercetările legate de stabilirea condițiilor optime de precipitare a oxidului de crom (III) hidratat din soluțiile reziduale (alegerea mediului de reacție și a reactivului de precipitare, optimizarea parametrilor — temperatură, timp de reacție, pH de precipitare, cantitate de reactiv necesară) au fost descrise în lucrarea [1].

În etapa următoare de obținere a sării Reinecke s-a utilizat oxidul de crom hidratat umed obținut în prima etapă.

Sinteza sării Reinecke, în aceste condiții cuprinde mai multe etape :

- reacția oxidului de crom (III) hidratat umed cu NH_4SCN și NH_3 ;
- extragerea sării în apă caldă ($60-65^\circ\text{C}$);
- filtrarea $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ rămas nereacționat;
- răcirea soluției apoase și cristalizarea sării Reinecke;
- centrifugarea și spălarea produsului cu apa demineralizată;
- uscarea produsului finit.

În lucrare s-a urmărit, pe de o parte, optimizarea unor parametri de precipitare :

- raportul optim al reactanților : $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{SCN} : \text{NH}_3$;
- concentrația soluției de amoniac;
- temperatura și timpul de reacție, iar pe de altă parte, stabilirea condițiilor optime de purificare a produsului.

Pentru optimizarea parametrilor de sinteză a sării Reinecke s-a urmărit la început variația randamentului reacției dintre $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ și NH_4SCN în funcție de raportul molar al reactanților (pentru rapoarte molare $\text{Cr(III)} : \text{NH}_3$ cuprinse între 1 : 5 și 1 : 25).

S-a lucrat cu probe de oxid de crom hidratat umed, conținând cca 1,25—1,3 g crom, la care s-au adăugat volume exact măsurate de soluție 60% NH_4SCN și respectiv de soluție 25% NH_3 . Rezultatele sînt cuprinse tabelele 1 a, b, c și d.

Din tabele se observă că randamentul maxim (85—86%) se obține la un raport molar între componentele $\text{Cr(III)} : \text{NH}_4\text{SCN} : \text{NH}_3 = 1 : 3 : 25$.

Utilizînd rapoartele molare cele mai potrivite s-a stabilit (tabel 2) că timpul optim pentru reacția de refluxare este de 3—5 ore.

În condițiile de lucru menționate anterior, sarea Reinecke s-a obținut impurificată cu $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ rămas nereacționat. Pentru purificare, s-a extras sarea într-o cantitate minimă de apă distilată caldă ($60-65^\circ\text{C}$) și s-a filtrat oxidul de crom rămas nereacționat.

Soluția apoasă concentrată conținînd sarea Reinecke a fost supusă cristalizării la o temperatură de $35 \pm 2^\circ\text{C}$ timp de 10—15 ore.

Procesul este favorizat de însămințarea soluției cu cîteva cristale de NH_4Cl sau mai bine de sarea Reinecke.

Filtrarea s-a efectuat printr-o pilnie Büchner cu un debit de 50 ml/10 min iar spălarea cristalelor de sare Reinecke s-a realizat cu un amestec de apă distilată + alcool etilic = 1 : 1. Uscarea cristalelor de sare Reinecke s-a făcut în etuvă la $35 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de o oră.

Fluxul tehnologic pentru sinteza sării Reinecke sintetizată care utilizează ca materie primă oxidul de crom hidratat, obținut la rîndul lui

Tabelul 1

Variația randamentului de transformare a cromului în reacția dintre $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ și NH_4SCN în funcție de raportul molar al reactanților

a. raport molar $\text{Cr(III)} : \text{NH}_3 = 1 : 5$.

Raport molar $\text{Cr(III)} : \text{NH}_4\text{SCN}$	g Cr(III) în oxid umed luat în lucru	g Cr(III) în oxid rămas nereacționat	g Cr(III) reacționat	η Cr^{3+} %
1 : 1	1,2572	1,0649	0,1923	15,3
1 : 2	1,3025	0,7360	0,5665	43,5
1 : 3	1,2785	0,4628	0,8155	63,8
1 : 4	1,2944	0,5372	0,7572	58,5
1 : 5	1,3015	0,8369	0,4646	35,7
1 : 6	1,2530	0,8496	0,4034	32,2

b. raport molar $\text{Cr(III)} : \text{NH}_3 = 1 : 10$

1 : 1	1,3018	1,0701	0,2317	17,8
1 : 2	1,2723	0,6807	0,5916	46,5
1 : 3	1,8217	0,3820	0,8997	70,2
1 : 4	1,3112	0,4262	0,8850	67,5
1 : 5	1,2783	0,6302	0,6481	50,7
1 : 6	1,2930	0,8353	0,4577	35,4

c. raport molar $\text{Cr(III)} : \text{NH}_3 = 1 : 15$

1 : 1	1,3083	0,9250	0,3833	29,3
1 : 2	1,2930	0,5108	0,7822	60,5
1 : 3	1,3115	0,3403	1,0072	76,8
1 : 4	1,2818	0,3859	0,8959	69,9
1 : 5	1,3020	0,6745	0,6275	48,2
1 : 6	1,2975	0,9407	0,3568	27,5

d. raport molar $\text{Cr(III)} : \text{NH}_3 = 1 : 25$

1 : 1	1,2750	0,8058	0,4692	36,8
1 : 2	1,3083	0,4017	0,9062	69,3
1 : 3	1,2715	0,1819	1,8096	85,7
1 : 4	1,2840	0,2556	1,0284	80,1
1 : 5	1,2910	0,6404	0,6506	50,4
1 : 6	1,2885	0,8659	0,4226	32,8

Tabelul 2

Variația randamentului de transformare a cromului în reacția dintre $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și NH_4SCN în funcție de timpul de refluxare

Timp de refluxare	Temperatură de reacție	g Cr(III) în oxid umed luat în lucru	g Cr(III) în oxid rămas nereacționat	g Cr(III) reacționat	η Cr ³⁺ %
1 oră	90–95°C	1,2725	0,4352	0,8373	65,8
3 ore	90–95°C	1,3023	0,2110	1,0913	83,8
5 ore	90–95°C	1,3015	0,1992	1,1023	84,7

dintr-o soluție reziduală crom acetică este prezentat în figura 1, iar parametrii obligatorii care trebuie respectați în sinteza de laborator a sării Reinecke, propusă de această lucrare, sînt indicați în tabelul 3.

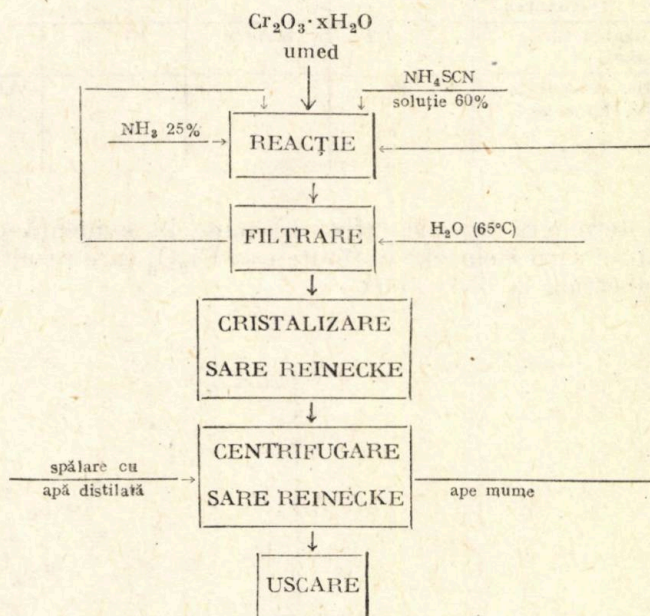


Fig. 1 — Schema etapelor în sinteza sării Reinecke pornind de la $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (obținut din soluția reziduală crom-acetică)

Puritatea produsului obținut, determinată prin analize chimice și fizico chimice (spectru IR, spectru electronic în reflexie, analiză termică (fig. 3) este comparabilă cu aceea a produsului Merck.

În spectrul IR, poziția benzilor corespunzătoare modurilor de vibrație proprii ionului CNS^- ($832\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{CS}}$, $2055\text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{CN}}$ și $466\text{ cm}^{-1} - \delta_{\text{CNS}}$) susțin coordinarea grupărilor CNS prin atomul de azot.

Spectrul electronic în reflexie (fig. 2) înregistrat pentru sarea Reinecke obținută pune în evidență simetria octaedrică ușor deformată tetragonal a anionului complex, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$.

Tabelul 3

Parametrii obligatorii în procesul tehnologic de obținere a sării Reinecke din soluția reziduală crom acetică

Nr. crt.	Operația	Temperatura °C	pH-ul	Timp ore	Raport molar
1.	Tratarea soluției reziduale cu soluție 10 % HCl	80	1	—	Cr(III) : HCl = 1 : 3
2.	Precipitarea $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ cu soluție 12,5 % NH_4OH	80–90	6,5	—	Cr(III) : NH_3 = 1 : 3,5
3.	Spălarea $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ cu apă distilată	70	—	—	vol. apă spălare : vol. sol. inițială = 2 : 1
4.	Reacția $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ umed cu NH_4SCN și NH_4OH (refluxare)	90–95	8,5–9	3	Cr(III) : NH_4SCN : NH_3 = 1 : 3 : 25
5.	Cristalizarea sării Reinecke	35 ± 2	8,5–9	10–15	—
6.	Spălarea cristalelor de sare Reinecke	25	—	—	vol. apă spălare : vol. sol. inițială = 0,5 : 1

Curba termogravimetrică (fig. 3.) pune în evidență că produsul final al pirolizei sării Reinecke obținute este Cr_2O_3 care rezultă în proporție stoechiometrică la 650–700°C.

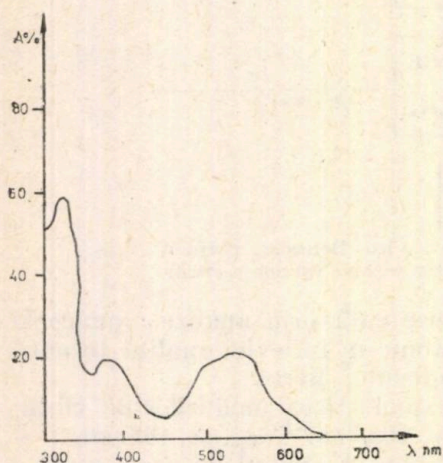


Fig. 2 — Spectrul electronic în reflexie al sării Reinecke obținută din soluția reziduală crom-acetică

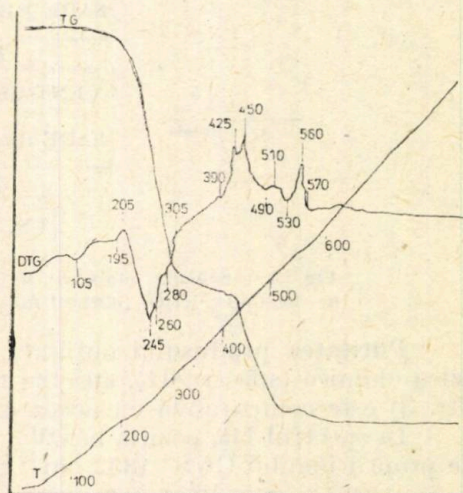


Fig. 3 — Curbele TG și DTG ale sării Reinecke obținută din soluția reziduală crom acetică

Concluzii

Rezultatele cercetărilor experimentale întreprinse au stat la baza elaborării unui procedeu de laborator de obținere a sării Reinecke din soluții reziduale crom acetice.

Pentru a evita operațiile mari consumatoare de energie (reacția în topitură) și a realiza randamente ridicate de sare Reinecke se lucrează cu oxid de crom hidratat umed, proaspăt precipitat din soluția reziduală, zvind o reactivitate sporită.

Prin refluxarea la 90–95°C, timp de 3 ore a amestecului de oxid de crom hidratat, NH_4SCN și NH_3 (în raportul molar 1 : 3 : 25) se obțin randamente de 80–85% în sare Reinecke.

După purificare prin recristalizare, produsul are un conținut minim în reineckat de amoniu de 97,5%.

Partea experimentală

Sinteza sării Reinecke s-a realizat în laborator într-un balon cu trei gituri prevăzut cu termometru, refrigerent cu reflux, pilnie de picurare și agitator magnetic.

Amestecul de reacție (oxid de crom hidratat umed, sulfură de amoniu și amoniac în raportul molar 1 : 3 : 25) se refluxează la temperatura de 90–95°C timp de 3 ore.

Suspensia conținând $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ rămas nereacționat la care se adaugă apă distilată caldă (60–65°C) pentru dizolvarea sării Reinecke este filtrată printr-o pilnie Büchner cu un debit de 500 ml/10 minute.

Soluția filtrată este lăsată într-un cristalizor la $35 \pm 2^\circ\text{C}$ timp de 10–15 ore. Cristalizarea este amorsată prin adăugarea citorva cristale de sare Reinecke. Suspensia conținând cristale de sare Reinecke este filtrată printr-o pilnie Büchner iar cristalele sînt spălate cu un amestec de apă distilată în alcool etilic (1 : 1) și uscată în etuvă la $35 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de o oră.

Analiza chimică. Pentru stabilirea randamentelor de reacție în fiecare etapă a procesului de obținere a sării Reinecke, ca și a purității produsului a fost necesară efectuarea unor analize chimice :

- determinarea conținutului de Cr(III) prin calcinare la Cr_2O_3 ;
- determinarea substanțelor insolubile în apă (la 60°C);
- determinarea urmelor de Cl nefelometric cu AgNO_3 ;
- determinarea urmelor de Fe^{3+} — absorbție atomică;
- determinarea conținutului de reineckat de amoniu prin calcinare la Cr_2O_3 .

Spectrul electronic în reflexie a fost înregistrat cu un spectrofotometru VSU–2G. Materialul de referință— MgO .

Spectrul IR a fost înregistrat cu un spectrofotometru UR–20 Zeiss Yena în pastilă de KBr .

Analiza termică s-a efectuat la un derivatograf Paulik — Paulik-Erdey cu înregistrarea concomitentă a curbelor T, TG și DTG. Domeniul de temperatură 20–1000°C, viteza de încălzire $10^\circ/\text{minut}$. Sensibilitatea sistemului de încălzire — 100 mg, proba standard Al_2O_3 calcinat.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Jitaru, C. Guran, M. Bicher, M. Dinculescu, O. Micu. *Revista de chimie*, sub tipar
2. I. Jitaru, A. Bălcă, C. Guran, M. Dinculescu, *Bul. I.P.B. sub tipar*
3. A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3183 (1958)
4. H. Haim, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4210 (1965)
5. R. Ripan, I. Gonescu, G. Varhelyi, *Zeit Anorg. Chem.* 34, 357 (1968)
6. Y. Saito, Y. Talsencki, *Krist.* 106, 476 (1955).
7. I. Fujita, K. Nakamoto, M. Kabayshi, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 3295 (1956).
8. J. Lewis, R.S. Nyholm, P. W. Smith, *J. Chem. Soc.* 4597 (1961)
9. V.T. Pozdnyakovo, *Med. Prom. SSSR*, 11, 9, 38 (1957)
10. M. Maruyana, *Polarography*, 2, 117 (1954).
11. C. Lure, H. Cain, *Can. J. Pharm, Sci* 1(1) 30 (1966)
12. Gmelins, *Handbuch*, ed. VIII „Chrom”, Teil C 52 (1965), p. 243.
13. P. Pascal, *Nouveau Traite de Chemie Minerale*, Tome XIV, (1959), p. 491
14. M. Brezeanu, D. Marinescu, *brevet RSR* 93170/ (1978).

Reinecke Salt from Residual Chromium-Acetate Solution

In the paper is presented a laboratory method for the Reinecke salt synthesis using as raw material a residual chromium acetate solution. The purity of the product was controlled by elemental chemical analysis, electronic and vibrational spectra, thermogravimetric analysis.

BOOKS

M. Ciureanu, SPECTROSCOPIA DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ. APLICAȚII ÎN STEREOCHIMIA STATICĂ ȘI DINAMICĂ A COMPUȘILOR ORGANICI/ Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. Applications to Statical and Dynamical Stereochemistry of Organic Compounds/, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1989, 272 p.

The book presents the various applications of NMR to statical and dynamical stereochemistry of organic compounds: utilisation of spectral parameters (chemical displacement and coupling constants) to explain molecular structure: utilisation of structural analysis to obtain thermodynamical structure: utilisation of structural analysis to obtain thermodynamical parameters of equilibria: application of DNMR techniques for determining kinetical parameters of structural processes. When treating about intramolecular speed processes, the book presents only systems whose dynamical processes are physical.

Most examples belong to proton magnetic resonance: a few examples obtained by magnetic resonance spectroscopy of ^{13}C or other nuclides- ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P are also presented.

I. Schiketanz, Fl. Badea, CHIMIE ORGANICĂ PRIN PROBLEME / Problems in Organic Chemistry/, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1989, 360 p.

The whole field of organic chemistry is arranged according to chemical functions, a classification first adopted in „Organic Chemistry” by C. D. Nenitescu.

The exercises present various aspects: structure, configuration, conformation reactive mechanisms, thermochemistry (besides stoichiometrical estimations). Except for common exercises there are also a few ones with unexpected solutions, transforming them into attractive games. Another new aspect of the book is the reference to important treatises on organic chemistry when solving the exercises, which contributes to the enrichment of the reader's knowledge in this field.

TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN 1988—1989

- David Bersadschi* — Contribuții la utilizarea schimbătorilor de ioni lichizi la dozări de elemente și a unor produse industriale (20.IX.1988) Conducător științific prof. dr. docent Constantin Luca
- Adriana Luca* — Mase cu proprietăți fizico-chimice speciale în sistemul $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ și sisteme polinare derivate (28.IX.1988) Conducător științific prof. dr. docent Ion Teoreanu
- Eleonora Mihaela Ungureanu* — Procese de electrod la oxidarea electrochimică a compușilor carboxilici (30.IX.1988) Conducător științific prof. dr. docent Solomon Sternberg
- Mohamed Basel Madarati* — Microsenzori utilizați în analize de interes biologic (30.IX.1988) Conducător științific prof. dr. docent Constantin Luca
- Eugeniu Alexandru Stere* — Sinteza unor materiale cu proprietăți electroizolante pe bază de compuși nesaturați (2.XII.1988) Conducător științific prof. dr. ing. Victor Părăușanu
- Iosif Schiketanz* — Sinteze de oxazoli și bis-oxazoli utilizați în laseri cu coloranți și scintilatori (3.XII.1988) Conducător științific prof. dr. docent Ileana Necșoiu
- Doina Sahlean* — Combinații complexe ale unor microelemente cu aminoacizi esențiali (24.III.1989) Conducător științific prof. dr. docent Maria Brezeanu
- Emilia Olteanu* — Cercetări în seria compușilor policiclici cu inel ciclobutanic. Hidrocarburi $(\text{CH})_n$ (25.III.1989) Conducător științific prof. dr. docent Alexandru Balaban
- Nicolae Marinescu* — Polimerizarea monomerilor hidrosolubili în sisteme heterogene (31. III. 1989) Conducător științific prof. dr. ing. Mihai Dimonie
- Vasilica Chivu* — Tratarea aliajelor (12.V.1989) Conducător științific prof. dr. docent Dumitru Negoiu
- Angela Popescu* — Derivați funcționali ai sistemelor policlice (9.VI.1989) Conducător științific prof. dr. docent Ileana Necșoiu
- Chu Sun Gil* — Oxidarea N-alcanilor în fază lichidă (7.VII.1989) Conducător științific prof. dr. ing. Victor Părăușanu
- Emil Buzdugan* — Sisteme de inițiere pentru polimerizarea stereospecifică a izoprenului (8.VII.1989) Conducător științific prof. dr. ing. Mihai Dimonie
- Simion Coca* — Polimerizarea cu deschidere de ciclu a ciclopentenei (10.VII.1989) Conducător științific prof. dr. ing. Mihai Dimonie
- Traian Sârbu* — Polimerizarea și copolimerizarea cationică a dienelor cu catalizatori solubili (10.VII.1989) Conducător științific prof. dr. ing. Mihai Dimonie
- Radu Gabriel Lucian* — Metode și tehnici analitice de caracterizare a colagenului (29.IX.1989) Conducător științific George Emil Baiulescu



BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREȘTI
ELECTROTEHNICA, ENERGETICA, AUTOMATICA-CALCULATOARE,
ELECTRONICA, MECANICA, CONSTRUCȚII DE MAȘINI
TRANSPORTURI-AERONAVE, CHIMIE, METALURGIE

apare în continuarea vechilor periodice științifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physiques pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicii din București“ și „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București“.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREȘTI
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА, ЭНЕРГЕТИКА, АВТОМАТИКА-СЧЕТНО-
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МАШИНЫ, ЭЛЕКТРОНИКА, МЕХАНИКА,
МАШИНОСТРОЕНИЕ, ТРАНСПОРТ-САМОЛЕТОСТРОЕНИЕ
ХИМИЯ, МЕТАЛЛУРГИЯ

продолжает прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicii din București“ и „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București“.

Составленный на новых основах он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREȘTI
ELECTROTECHNICS, ENERGETICS, AUTOMATIC CONTROL-COMPUTERS,
ELECTRONICS, MECHANICS, MACHINE BUILDING, TRANSPORT-
AERONAUTICS, CHEMISTRY, METALLURGY

The Bulletin continues the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicii din București“ and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București“.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondence regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREȘTI
ELECTROTECHNIQUE, ENERGETIQUE, AUTOMATIQUE-ORDINATEURS,
ELECTRONIQUE, MECANIQUE, CONSTRUCTIONS MECANIQUES,
TRANSPORTS-AERONAUTIQUE, CHIMIE, METALLURGIE

continues les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicii din București“ et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București“.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREȘTI
ROMÂNIA

Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356

1900 JUL 2 61